ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



32. BAND HEFT 1 APRIL 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

H. Poltz, Die Dispersion der magnetischen Drehung von Flüssigkeitsgemischen. (Mit 39 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 2. 36.)

Josef Weiß und *Harry Fischgold*, Über den Mechanismus der Fluoreszenzlöschung in Lösungen. (Eingegangen am 26. 2. 36.)

H. C. Blanck und *K. L. Wolf*, Über Verbrennungswärmen und Sublimationswärmen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 2. 36.)

K. W. F. Kohlrausch, *A. W. Reitz* und *W. Stockmair*, Studien zum Ramaneffekt. LV. Cyclobenthylderivate. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 3. 36.)

Franz Patat, Über die Grösse der Radikalkonzentrationen beim homogenen thermischen Zerfall organischer Moleküle. I. Die Berechnung der mit Hilfe der Parawasserstoffmethode gefundenen Radikalkonzentrationen und die Reaktionen (H_2 und H_2). (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 2. 36.)

Franz Patat, Über die Grösse der Radikalkonzentrationen beim homogenen thermischen Zerfall organischer Moleküle. II. Die Radikalkonzentrationen beim Zerfall von Dimethyläther und Propan und die Diskussion des gesamten Versuchsmaterials. (Eingegangen am 26. 2. 36.)

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

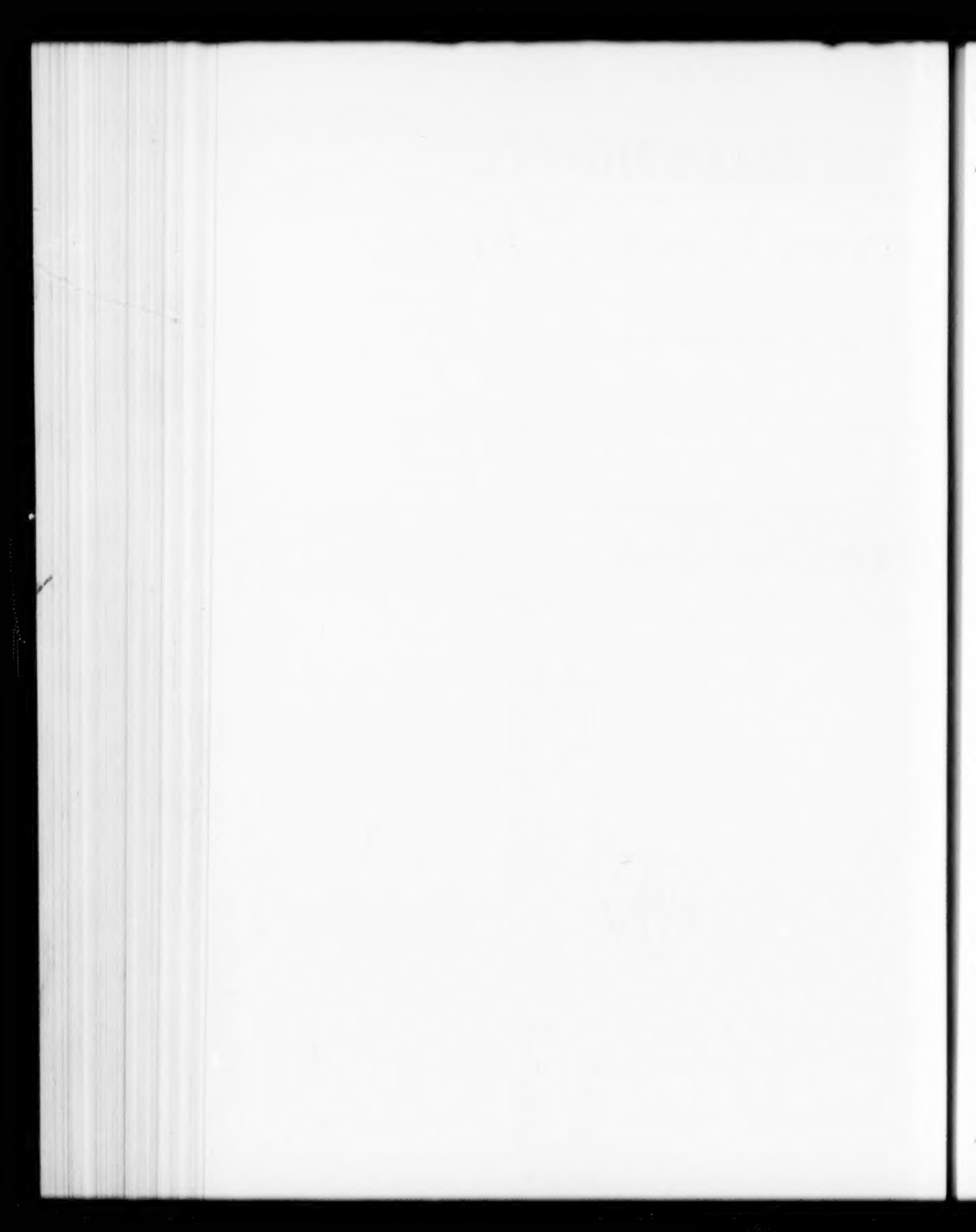
BAND 32

MIT 145 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1936 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY



Inhalt von Band 32.

Heft 1.

Ausgegeben im März 1936. Seite

Heft 2.

Ausgegeben im April 1936.

Heft 3.

Ausgegeben im April 1936.

Heft 4.

Ausgegeben im Mai 1936.

Heft 5.

Ausgegeben im Mai 1936.

Heft 6.

Ausgegeben im Mai 1936.

Zur Theorie der elektrolytischen Leitung und der Diffusion in Kristallen. III[1]).

(Die Berechnung von Fehlordnungsenergien und Schwellenenergien. Der Einfluss des Druckes auf die elektrolytische Leitung.)

Von

W. Jost und **G. Nehlep.**

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 1. 36.)

In einer früheren Arbeit war gezeigt worden, dass bei Berücksichtigung der Polarisation die zur Fehlordnung von Ionen in einem Kristallgitter aufzuwendende Arbeit um mehr als eine Zehnerpotenz kleiner als die Gitterenergie sein kann; infolgedessen bereitet es keine Schwierigkeit, die Ionenleitung in Kristallen durch eine im thermodynamischen Gleichgewicht stehende Fehlordnung der Gitterbausteine zu deuten. Die früheren Rechnungen werden jetzt soweit fortgeführt, besonders durch Berücksichtigung der Verrückungen der nächsten Ionen in der Umgebung einer Fehlordnungsstelle (Loch oder Ion im „Zwischengitterraum"), dass die Genauigkeit wenigstens ausreicht zur Entscheidung zwischen den beiden wichtigsten Spezialfällen von Fehlordnung: nach Frenkel (Löcher einer Art + äquivalente Zahl von Ionen im Zwischengitterraum) und nach Schottky (äquivalente Zahlen von „Löchern" beiderlei Vorzeichens).

Im zweiten Teil der Arbeit wird auf die Grösse der Schwellenenergie U eingegangen, die beim Wandern eines „Loches" zu überwinden ist. Wegen des grossen Einflusses der Abstossungskräfte auf U ergibt sich ein der Messung zugänglicher Druckeinfluss auf die Leitfähigkeit. Daneben muss sich noch ein weiterer Druckeinfluss geltend machen bei Schottkyscher Fehlordnung; denn in diesem Falle ist mit der Fehlordnung eine Volumenvergrösserung verbunden.

Dass die Ionenwanderung (und Diffusion) in Kristallen mit Störungen des normalen Gitteraufbaues im Zusammenhang steht, ist zuerst von v. Hevesy[2]) ausgesprochen worden, der dafür den Begriff der „Auflockerung der Kristallgitter" prägte. Eine Klärung der Begriffe und Einordnung in einen allgemeineren Zusammenhang brachte die thermodynamische Theorie der Fehlordnungserscheinungen in Kristallen von Wagner und Schottky[3]). Die erste formale theore-

[1]) I: Jost, W., J. chem. Physics **1** (1933) 466. II: Jost, W., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 129. [2]) v. Hevesy, G., Z. physik. Chem. **101** (1922) 337. [3]) Wagner, C. und Schottky, W., Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 163. Wagner, C., Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband (1931) 177. Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 181.

tische Behandlung des Leitungsvorganges in Kristallen hatte vorher schon FRENKEL[1]) gegeben.

Dass zunächst anscheinend vorhandene Grössenordnungsschwierigkeiten nicht zu ernstlichen Einwendungen gegen diese Theorie führen können, konnte Verfasser vor einiger Zeit zeigen (loc. cit. I) durch Abschätzung der Fehlordnungsenergien von Ionengittern. Die Fehlordnungsenergie tritt auf als kleine Differenz zweier Energieterme und kann um eine Grössenordnung oder mehr kleiner sein als die Gitterenergie, von deren Grössenordnung man sie ohne Berücksichtigung der Polarisationseffekte zunächst erhalten würde. Bei dieser Sachlage kam eine zahlenmässige genaue Berechnung von Fehlordnungsenergien zunächst nicht in Frage, da man dazu die einzelnen Energieterme mit wesentlich höherer Genauigkeit hätte kennen müssen als es bisher mit Ausnahme der COULOMBschen Energie der Fall ist und wie es zur Berechnung der Gitterenergie auch ausreicht. Nun ist aber die Frage der Berechnung von Fehlordnungsenergien in ein neues Stadium gerückt durch eine Arbeit von SCHOTTKY[2]), in der gezeigt wird, dass allgemeinere Fehlordnungsmöglichkeiten zuzulassen sind, als man sie bisher zugrunde gelegt hatte. Indem wir die Diskussion hier übergehen und dafür auf die SCHOTTKYsche Arbeit verweisen, knüpfen wir unmittelbar an die speziellen Resultate dieser Arbeit an.

Im Falle eines Alkalihalogenidgitters sind als Extremfälle die folgenden Fehlordnungstypen vorstellbar:

I. Kationenlöcher + äquivalente Anzahl von Kationen im „Zwischengitterraum".

II. Anionenlöcher + äquivalente Anzahl von Anionen im „Zwischengitterraum".

III. Kationen + äquivalente Anzahl von Anionen im Zwischengitterraum, keine Löcher.

IV. Kationenlöcher + äquivalente Zahl Anionenlöcher, keine Ionen im Zwischengitterraum.

Welcher Typenfall realisiert ist (sofern überhaupt ein reiner Grenzfall vorliegt), hängt von der Grösse der in jedem Falle für die Fehlordnung zuzuführenden Energie ab. Der von FRENKEL zugrunde gelegten Fehlordnung entsprechen die Typenfälle I und II, und auf

[1]) FRENKEL, J., Z. Physik **35** (1926) 652. [2]) SCHOTTKY, W., Naturwiss. **23** (1935) 656. Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 335.

diese bezogen sich auch die früheren Rechnungen des einen von uns (loc. cit. I). SCHOTTKY hat nun aber gezeigt, dass bei Alkalihalogeniden wahrscheinlich nicht Fehlordnung nach FRENKEL vorliegt, sondern nach Typus IV. Das Resultat der SCHOTTKYschen Rechnung kann man qualitativ dahin zusammenfassen, dass zwar in rohester Näherung die Fehlordnungsenergie in allen vier Fällen gleich gross herauskommt, nämlich gleich der negativen Gitterenergie, vermindert um den Betrag der Polarisationsenergie an zwei Fehlstellen (entweder Loch + Zwischenion, oder zwei Löcher oder zwei Zwischenionen), dass aber bei feinerer Betrachtung bei normalen Alkalihalogeniden eine Fehlordnung mit nur Löchern begünstigt ist; denn dann fehlt die zusätzliche Arbeit, die beim Einbringen eines Ions in den Zwischengitterraum gegen die BORNschen Abstossungskräfte zu leisten ist, und dieser Unterschied wird auch nicht kompensiert durch den geringeren Betrag der Polarisationsenergie bei nur Löchern; dies gilt allerdings nur, solange keine extremen Verhältnisse in bezug auf Radienquotienten und Polarisierbarkeiten vorliegen.

Da es von besonderem Interesse ist, zu sehen, unter welchen Voraussetzungen die SCHOTTKYschen Resultate auch bei strengerer Rechnung erhalten bleiben, haben wir unsere früheren Rechnungen verbessert durch Berücksichtigung des bisher nicht erfassten Einflusses der Verrückungen der Ionen in der Umgebung von Fehlstellen, und haben weiter die Berechnung der Polarisationsenergie wenigstens soweit verfeinert, dass ein Urteil über die Genauigkeit des Endresultates möglich ist. Dies macht den I. Teil der Arbeit aus.

Im II. Teil wird dann eine erste Abschätzung gegeben für die Schwellenenergie, die beim Wandern eines „Loches" zu überwinden ist, und es werden einige aus den theoretischen Vorstellungen ableitbare, der Beobachtung zugängliche Effekte diskutiert und zum Teil vorausberechnet.

I. Die Berechnung der Fehlordnungsenergien.

Wie oben schon ausgeführt, beschränken wir uns von vornherein auf zwei Typenfälle, nämlich nach FRENKEL (I und II der obigen Aufstellung) und nach SCHOTTKY (IV der obigen Aufstellung) und zwar für $NaCl$-Gitter. Bezeichnet man in jedem Fall die für die Fehlordnung pro Mol aufzuwendende Energie mit E_f (unterschieden durch obere Indices I, II, IV), so ergibt sich für den Fehlordnungsgrad:

$$\sim e^{-E_f/2RT}, \qquad (1)$$

wie verschiedentlich abgeleitet[1]). Hier wird nun nach SCHOTTKY für ein Salz A^+B^-:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)}\quad E_f^{\mathrm{I}} = E_{(A^+)} - E_{\boxed{A^+}} \\ &\text{b)}\quad E_f^{\mathrm{II}} = E_{(B^-)} - E_{\boxed{B^-}} \\ &\text{c)}\quad E_f^{\mathrm{IV}} = E_g - E_{\boxed{A^+}} - E_{\boxed{B^-}}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Wir haben die Zeichen von SCHOTTKY übernommen, die folgendes bedeuten: eine runde Umrahmung kennzeichnet ein Zwischengitterteilchen, also (Na^+) ein Na^+-Ion im Zwischengitterraum; $\square$ bedeutet ein Loch im Gitter, also $\boxed{Na^+}$ eine Gitterstelle, von der ein Na^+-Ion entfernt ist.

$E_{(Na^+)}$ bedeutet die Differenz der Energien eines Gittergebietes mit überschüssigem Na^+-Ion im Zwischengitterraum und ohne dieses (beim absoluten Nullpunkt), immer auf ein Mol bezogen. Ebenso bedeutet $E_{\boxed{Na^+}}$ die Differenz der Energie des Gitters mit einem Na^+-Ion auf seinem normalen Platz und ohne dieses. Es bedeutet also $E_{(Na^+)}$ die Arbeit, die aufzuwenden ist, wenn man ein Na^+-Ion in den Zwischengitterraum verbringt, $E_{\boxed{Na^+}}$ die Arbeit, die aufzuwenden ist, wenn man ein $\boxed{Na^+}$-Loch mit einem Ion verstopft, nicht die Arbeit zur Erzeugung dieses Loches. Wie aus (I) und aus der SCHOTTKYschen Arbeit zu ersehen ist, setzen sich die einzelnen Energieterme in erster Näherung zusammen aus den Beiträgen der COULOMBschen Energie, der BORNschen Abstossungsenergie, die wir mit dem alten BORNschen Ansatz zu C/r^n ansetzen[2]), und der Polarisationsenergie, die wir zunächst wie BORN bei der Berechnung von Hydratationswärmen als Differenz der Energien des elektrischen Feldes um eine Ionenkugel des Radius r mit und ohne äusseres Dielektrikum ansetzen zu:

$$E_{\mathrm{pol}} = -\frac{1}{2}(1 - 1/\varepsilon)\frac{e^2}{r}. \tag{3}$$

Damit erhält man:

$(E_{\mathrm{coul}})_\square$	$(E_{\mathrm{coul}})_g$	$(E_{\mathrm{coul}})_\bigcirc$
$-1{\cdot}74\, e^2/a$	$-1{\cdot}74\, e^2/a$	0
$(E_{\mathrm{abst}})_\square$	$(E_{\mathrm{abst}})_g$	$(E_{\mathrm{abst}})_\bigcirc$
$+1{\cdot}74/n \cdot e^2/a$	$+1{\cdot}74/n \cdot e^2/a$	$+1/n \cdot (2/\sqrt{3})^n \cdot 1{\cdot}74\, e^2/a$
$(E_{\mathrm{pol}})_\square$	$(E_{\mathrm{pol}})_g$	$(E_{\mathrm{pol}})_\bigcirc$
$+1/2\,(1-1/\varepsilon)\,\frac{e^2}{r_\square}$	0	$-1/2\,(1-1/\varepsilon)\,\frac{e^2}{r_\bigcirc}$

[1]) FRENKEL, J., loc. cit. WAGNER und SCHOTTKY, JOST. [2]) Vgl dazu die Diskussion weiter unten.

Dies sind, von einer kleinen Korrektur abgesehen, die von SCHOTTKY benutzten Grössen. $r_\square$ und $r_\bigcirc$ sind natürlich nicht scharf definiert; für eine erste Abschätzung wird man sie gleich den halben Abständen von den nächsten Ionen ansetzen[1]), also zu

$$r_\square \sim \frac{a}{2}; \quad r_\bigcirc \sim \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{a}{2}.$$

Damit und mit der Abkürzung

$$1{\cdot}74\,\frac{e^2}{a} = 2\,E_1 \tag{5}$$

erhält SCHOTTKY[2]) schliesslich die Werte:

$$\left.\begin{aligned} E_\square &= \left\{-2 + \frac{2}{n} + \frac{2}{1{\cdot}74}(1 - 1/\varepsilon)\right\} E_1 \\ E_g &= \left\{-2 + \frac{2}{n}\right\} E_1 \\ E_\bigcirc &= \left\{-\frac{2}{1{\cdot}74}\cdot\frac{2}{\sqrt{3}}(1 - 1/\varepsilon) + \frac{2}{n}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^n\right\} E_1. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Bildet man damit

$$E_f^{\mathrm{I}} - E_f^{\mathrm{IV}} = E_{(A^+)} + E_{\boxed{B^-}} - E_g = \Delta, \tag{7}$$

so wird dies:

$$\Delta = \left\{\frac{2}{n}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^n - \frac{2}{1{\cdot}74}\left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right)(1 - 1/\varepsilon)\right\} E_1 \tag{7a}$$

und mit $n = 9$[3])

$$\Delta = \{0{\cdot}81 - 0{\cdot}17\;(1 - 1/\varepsilon)\}\,E_1, \tag{7b}$$

ein Ausdruck, der selbst mit $\varepsilon = \infty$ noch positiv bleibt. Positives Δ bedeutet aber, dass für Fehlordnung nach I mehr Arbeit aufzuwenden ist als nach IV. Das ist im wesentlichen der von SCHOTTKY abgeleitete

---

1) Der Ableitung der Formel für E_{pol} nach muss sie um so schlechter stimmen, je kleiner r, was an sich bekannt ist. Daher die obige zuerst von dem einen von uns gegebene Vorschrift für Abschätzungen. Es muss gewarnt werden vor der Berechnung von E_{pol} für sehr kleine Ionen nach obiger Formel unter Einsetzen des wahren Ionenradius. 2) Bei SCHOTTKY fehlt in $E_\square$ in der Klammer noch der Posten $2/n$. 3) Die Wahl $n = 9$ bedeutet keine grosse Willkür, da der Ausdruck $2/n\,(2/\sqrt{3})^n$ sich nur langsam mit n ändert, es ist nämlich für

$n =$	4	8	9	10	12
$\frac{2}{n}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^n =$	0·89	0·79	0·81	0·84	0·94

Eine genauere Diskussion des Abstossungsexponenten lohnt daher nicht bei der Berechnung von Δ. Wohl aber müsste man bei einer genaueren Berechnung des Absolutwertes von E_f mit dem genaueren Ausdruck für die Abstossungskräfte nach BORN und MEYER rechnen. Insbesondere sind bei Silberhalogeniden die obigen Abschätzungen nicht mehr ausreichend.

Ausdruck, der besagt, dass Fehlordnung von Typus I oder II vollkommen zurücktritt gegenüber Typus IV.

Es sollen nun im folgenden zunächst die Voraussetzungen aufgezeigt werden, die diesem von SCHOTTKY erhaltenen Resultat zugrunde liegen, und es wird sich weiter zeigen, dass auch unter relativ ungünstigen Annahmen das positive Vorzeichen für Δ bei Alkalihalogeniden erhalten bleibt.

Wir führen hier die speziellen Annahmen einzeln auf:

1. Der Abstossungsexponent n ist bei der numerischen Auswertung gleich 9 gesetzt; da sich für geringe in Frage kommende Änderungen von n der Ausdruck $2/n \cdot (2/\sqrt{3})^n$ nur um einige Einheiten der zweiten Stelle ändert, so ist diese Spezialisierung in Anbetracht der überhaupt erreichbaren Genauigkeit unbedenklich[1]). Aus dem gleichen Grunde bleiben wir bei dem alten BORNschen Potenzansatz.

2. In E_{pol} ist als Kugelradius der halbe Abstand zu den nächsten Ionen eingesetzt; aus den oben schon angeführten Gründen wird man mit der Annäherung, die dieser Ausdruck für E_{pol} überhaupt erlaubt, auf diese Weise bessere Werte von E_f erhalten als durch Einsetzen der wahren Ionenradien bei extremen Radienquotienten.

Genauere Berechnung von E_{pol} vgl. S. 12ff.

3. Die wesentlichste Vernachlässigung besteht in der Nichtberücksichtigung des Einflusses des „Ausweichens“ der Nachbarionen um ein Zwischenion.

4. In dem Ausdruck der Abstossungsenergie in (7a) ist für ein Zwischenion gegenüber einem Ion in normaler Lage nur der Änderung des Abstandes zu den nächsten Nachbarn Rechnung getragen, nicht aber der Tatsache, dass das Ion in der Normallage sechs nächste Nachbarn entgegengesetzter Ladung, im Zwischengitterraum aber acht abwechselnd positive und negative Nachbarn hat.

5. Ist zu berücksichtigen, dass auch um ein Loch Verrückungseffekte auftreten, die Δ beeinflussen. (Es wird sich zeigen, dass die Verrückungseffekte nach 5 und nach 3 sich in Δ weitgehend kompensieren.)

Es sollen zunächst die Punkte 3 und 4 diskutiert werden. Dazu betrachten wir zwei Grenzfälle.

a) Ein Salz mit annähernd gleich grossen Anionen und Kationen (z. B. KF, BaO).

---

1) Vgl. Fussnote 3, S. 5 und Fussnote 1, S. 16.

b) Ein Salz, wo Anionen und Kationen sehr verschieden gross sind. In diesem Fall brauchen wir im Zwischengitterraum nur die kleineren Ionen zu berücksichtigen[1]) (etwa *LiJ*).

Die beiden Fälle unterscheiden sich dadurch (Fig. 1), dass im Falle a sich die Wirkungssphären eines Ions im Zwischengitterraum und die aller acht Nachbarn überlappen, im Falle b nur die des Zwischenions mit denen der vier grösseren Nachbarionen. Vereinfachend nehmen wir an, dass das Radienverhältnis im Fall b so sei, dass Abstossungskräfte nur von Zwischenion mit den vier grösseren Nachbarionen berücksichtigt werden müssen.

Fig. 1. Ion Z im „Zwischengitterraum". Der Übersichtlichkeit halber sind die einzelnen Ionen zu klein gezeichnet. Man erkennt, dass bei dem angenommenen Radienverhältnis das Zentralion nur die vier „weissen" Ionen berühren würde, während es bei gleich grossen Ionen sämtliche acht Nachbarn berührt. Die „schwarzen" Ionen sind bereits in der verschobenen Lage gezeichnet.

Gibt das Glied

$$\frac{2}{n}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^n \cdot E_1 \tag{8}$$

die Abstossungskräfte im Zwischengitterraum angenähert wieder unter einziger Berücksichtigung der Abstandsänderung, so müssen bei Berücksichtigung der verschiedenen Zahl nächster Nachbarn statt dessen (näherungsweise) die Ausdrücke treten:

$$\frac{8}{6}\,\frac{2}{n}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^n E_1 \quad (8\,\mathrm{a}) \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{4}{6}\,\frac{2}{n}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^n E_1. \quad (8\,\mathrm{b})$$

Diese Korrektur ändert auch im Fall b noch nichts an dem Vorzeichen von Δ.

Nun sieht man (Fig. 1), dass beim Hineinquetschen eines Ions zwischen die nächsten acht Nachbarn diese vermutlich nach aussen ausweichen werden unter Abnahme der Gesamtenergie. Wie die gleich zu besprechende Näherungsrechnung zeigt, spielt dieses Ausweichen aber nur bei den vier mit dem Zentralion gleichgeladenen Ionen eine wesentliche Rolle; bei den entgegengesetzt geladenen Ionen verhindert die Coulombsche Anziehung — praktisch[2]) — das Ausweichen. An

[1]) Denn um die grösseren Ionen in den Zwischengitterraum zu bringen, ist sehr viel mehr Arbeit aufzuwenden (einseitige Ionenwanderung!). [2]) Die Durchrechnung zeigt, dass Abstandsänderungen von nur etwa 1% mit vollkommen vernachlässigbarer Energieänderung auftreten.

eine exakte Erfassung der Verrückung einer grösseren Zahl umgebender Ionen ist nicht zu denken, weil man dann hunderte von Energietermen in einem Minimumproblem berücksichtigen müsste. Darum wurde das folgende Näherungsverfahren benutzt, das zur Berechnung von Δ sicher ausreichend ist, da sich eventuell vorhandene Fehler darin weitgehend kompensieren, das aber, wie die Resultate erkennen lassen, auch für die Absolutberechnung der Fehlordnungsenergien schon eine brauchbare Näherung darstellt.

Wir berücksichtigen lediglich die Verrückung der nächsten vier gleich geladenen Ionen nach aussen, also wenn wir ein positives Ion Z im Zwischengitterraum annehmen, eine Verrückung der nächsten vier positiven Ionen in Richtung der Würfelfelddiagonalen nach aussen (Fig. 1 und 2). Die Grösse der Verrückung ist durch das Energieminimum gegeben und muss numerisch durch Probieren bestimmt werden. Da man zur Berechnung von Energieänderungen bei Verschiebungen der Ionen die Summation über ziemlich viele Nachbarionen ausdehnen muss (vgl. I), so wäre diese Berechnung mittels Probieren bereits eine ziemlich mühsame Arbeit. Sie lässt sich aber innerhalb der angestrebten Genauigkeit (die Resultate sollen höchstens um einige Einheiten der zweiten Stelle in e^2/a unsicher sein) wesentlich vereinfachen auf Grund der folgenden Überlegung. Verschiebt man ein Ion in Richtung der Würfeldiagonalen um ein nicht zu grosses Stück ($\sim 0{\cdot}1\,a$), so ändert sich die Coulombsche Energie nur sehr wenig; denn man kann die Ionen des Gitters immer in zwei entsprechende Gruppen einteilen, die symmetrisch „vor“ oder „hinter“ dem zu verschiebenden Ion liegen; die Beiträge der Coulombschen Energie beider Gruppen kompensieren sich sehr weitgehend, da sich das bewegte Ion immer einem Ion der einen Gruppe ungefähr um ebensoviel nähert, wie es sich von einem der anderen entfernt. Das Resultat wurde numerisch verifiziert. Innerhalb der angestrebten Genauigkeit wird man also nur die Coulombsche Wechselwirkung mit Gruppen solcher Ionen zu berücksichtigen haben, bei denen die

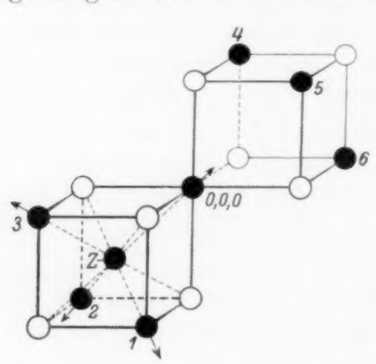


Fig. 2. Zur Berechnung der Verrückungseffekte um ein Zwischenion.

Symmetrie gestört ist. Also (Fig. 2) zur Berechnung der Verrückungsarbeit des Ions 0, 0, 0 wird man (neben der Energie gegen das Zentralion Z) dessen Coulomb-Energie mit den ebenfalls „verrückten" Ionen 1, 2 und 3 sowie mit den fest gedachten Ionen 4, 5 und 6 zu berück-

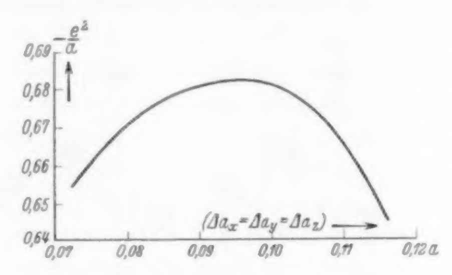


Fig. 3. Verrückungseffekte um Zwischenion. Fall a) gleich grosser Anionen und Kationen.

sichtigen haben; bei der späteren Summation ist dann darauf zu achten, dass die Beiträge (0—1), (0—2), (0—3) usw. nicht doppelt gezählt werden. Abstossungsenergie brauchen wir bei unseren Genauigkeitsansprüchen sowieso nur zwischen nächsten Nachbarn zu berücksichtigen, also für 0, 0, 0 wieder mit dem Zentralion und den sechs nächsten

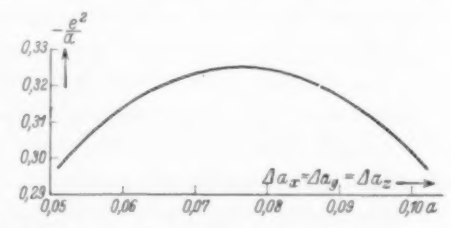


Fig. 4. Verrückungseffekte um Zwischenion. Fall b) Anionen und Kationen verschieden gross; das kleinere Ion im „Zwischengitterraum".

Nachbarn entgegengesetzter Ladung. Auf diese Weise ist die Verrückungsenergie ΔE_{v_0} für eine Reihe von Verrückungen berechnet worden; das Resultat ist in Fig. 3 und 4 graphisch dargestellt.

Das Minimum wird erreicht im Falle a für

$$\Delta a_x = \Delta a_y = \Delta a_z = 0{\cdot}095\, a \quad \text{mit} \quad \Delta E^a_{v_0} = -0{\cdot}683\, e^2/a = -0{\cdot}785\, E_1,$$

im Falle b für

$$\Delta a_x = \Delta a_y = \Delta a_z = 0{\cdot}075\, a \quad \text{mit} \quad \Delta E^b_{v_0} = -0{\cdot}326\, e^2/a = -0{\cdot}375\, E_1.$$

Die Differenz Δ (Gleichung 7) ist nur um den Überschuss dieser Verrückungsenergie um ein Zwischenion über die in der Umgebung eines Loches zu erniedrigen. Führt man da die Rechnung in der gleichen Weise durch, so erhält man (Fig. 5) um ein Loch ein Minimum der Energie für eine Verschiebung der nächsten Ionen um 0·105 a mit

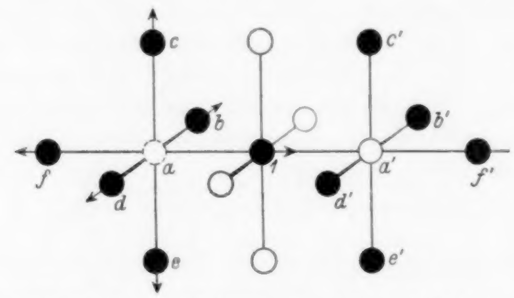


Fig. 5a. Zur Berechnung der Verrückungen um ein Loch (bei a). Zur Berechnung der Verrückungsenergie des Ions 1 wird dessen Wechselwirkung mit den Ionen b, c, d, e, f, a', b', c', d', e', f' berücksichtigt.

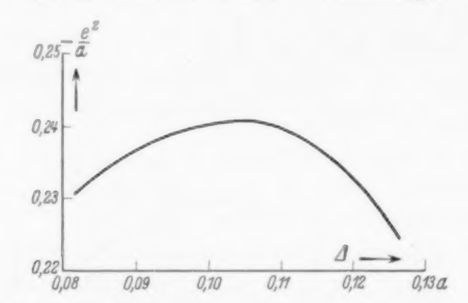


Fig. 5b. Verrückungseffekte um ein Loch.

$\Delta E_{v_\square} = +0{\cdot}241\, e^2/a = +0{\cdot}277\, E_1$. Bemerkenswerterweise rücken die sechs Nachbarionen dabei nicht nach dem freigewordenen Platz hin zusammen, sondern von ihm weg, was verständlich wird, wenn man bedenkt, dass die Anziehung von dem entfernten Ion aus weggefallen ist. Um die Summe $\Delta E_{v_\circ} + \Delta E_{v_\square}$, also im Falle a $-0{\cdot}508\, E_1$, im Falle b $-0{\cdot}098\, E_1$ ist Δ zu verringern, das gibt im Falle b mit $\varepsilon = \infty$

$$\Delta = 0{\cdot}27\, E_1, \tag{9b}$$

also immer noch positiv. Im Fall a wird Δ natürlich wegen der höheren Abstossungsenergie erst recht positiv, nämlich:

$$\Delta = \left(\frac{4}{3}\, 0{\cdot}81 - 0{\cdot}17 - 0{\cdot}501\right) E_1 = 0{\cdot}40\, E_1. \tag{9a}$$

Auf die Genauigkeit der Resultate kommen wir unten im Zusammenhang zurück; hier sei nur betont, dass der Fehler in Δ nur klein sein kann, da für ein Loch und ein Zwischenion die Verrückungseffekte in gleicher Weise berechnet sind und die Fehler in der Differenz weitgehend herausfallen müssen. Dann ist aber das Vorzeichen von Δ in allen den Fällen sicher, wo der Einfluss der Polarisationsenergie nicht extrem sein kann (die in obigem Ausdruck mit $\varepsilon = \infty$ schon besonders ungünstig eingesetzt ist). Das ist aber bestimmt erfüllt bei Salzen mit gleich grossen Ionen annähernd gleicher Polarisierbarkeit und mit nicht zu grosser Dielektrizitätskonstante. D. h. in Fällen wie KF, BaO und ähnlichen wird man sicher mit dem Vorliegen einer Fehlordnung nach SCHOTTKY rechnen dürfen. Da aber Δ einen ziemlich beträchtlichen positiven Wert hat, so wird auch bei wesentlichen Abweichungen von der obigen Voraussetzung Δ immer noch positiv bleiben; man wird es als sehr wahrscheinlich annehmen dürfen, dass das noch für alle Alkalihalogenide zutrifft.

Von den Silberhalogeniden jedoch kann man das nicht mehr mit der gleichen Sicherheit voraussagen; denn abgesehen davon, dass ΔE_{pol} extremere Werte annehmen könnte, kann hier die VAN DER WAALSsche Energie ins Gewicht fallen, die ja — im Gegensatz zu den Alkalihalogeniden — einen beträchtlichen Beitrag zur Gitterenergie liefert, und die zugunsten eines Zwischenionenmechanismus wirken muss. Es erscheint aber verfrüht, mit einer der für die VAN DER WAALSschen Kräfte gegebenen Näherungsformeln dies ausrechnen zu wollen, da abgesehen von der geringen Genauigkeit (auf etwa einen Faktor zwei, vgl. BORN[1])) diese Formeln ihrer Ableitung nach für Abstände, wie sie bei einem Zwischenion auftreten, nicht anwendbar sind; man kann lediglich daraus folgern, dass der Einfluss der VAN DER WAALSschen Kräfte beträchtlich sein muss.

Zur exakten Berechnung von E_{pol} hätte man den Ausdruck $-\Sigma(\alpha_i/2)\mathfrak{E}_i^2$ zu bilden, wobei die Summation über die weitere Umgebung einer Fehlordnungsstelle zu erstrecken ist, und worin α_i die Polarisierbarkeit des i-ten Ions, $\mathfrak{E}_i$ die an dessen Ort wirksame Feldstärke ist. Das ist praktisch undurchführbar, weil in $\mathfrak{E}_i$ ausser der Feldstärke die von dem Zwischengitterion oder dem Loch herrührt, auch noch die von sämtlichen induzierten Dipolen ausgehenden Felder berücksichtigt werden müssen; eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass die

[1]) BORN, M. und MAYER, J. E., Z. Physik 75 (1932) 1.

unmittelbaren Nachbarionen einer Fehlordnungsstelle sich in extrem hohen und inhomogenen Feldern befinden und dass unter diesen Bedingungen die in schwachen homogenen Feldern gemessenen Polarisierbarkeiten nicht gültig sind. Eine genaue Berechnung von E_{pol} erforderte also eine eingehende Spezialuntersuchung, deren Durchführung an einem speziellen Beispiel sicher von beträchtlichem Wert wäre. Für eine genäherte Berechnung müsste man sich mit Abschätzungen der verschiedenen Einflüsse begnügen (vgl. I).

Als beste Näherungsmethode kommt ein Verfahren in Frage, bei dem die nächsten Nachbarionen um eine Fehlordnungsstelle als polarisierbare Kugeln, die weitere Umgebung als Kontinuum betrachtet wird, und das auf einen Vorschlag von K. F. Herzfeld zurückgeht. Das soll im folgenden angewandt werden. Wir berechnen damit die Polarisationsenergie um ein Loch im $NaCl$-Gitter. Dabei werden die sechs nächsten Ionen als polarisierbare Kugeln, der Rest als Kontinuum behandelt. Es bleiben u. a. als Schwierigkeiten:

1. Die mangelnde Definiertheit der Polarisierbarkeiten der nächsten Ionen.

2. Die mangelnde Definiertheit des Radius ϱ der Kugel, ausserhalb deren der Kristall als Kontinuum aufgefasst werden soll.

Zunächst berücksichtigen wir 1 und zeigen, dass die daher rührende Unsicherheit nicht übermässig gross sein kann.

Um eine Fehlstelle seien nur die sechs nächsten, an ihrem Ort festgehaltenen Ionen vorhanden. Die von den induzierten Dipolen herrührende Feldstärke wirkt dem Feld des „Loches" (das „Loch" ist äquivalent der umgekehrten Ladung des von dort entfernten Ions) entgegen. Für nur sechs Ionen lässt sich[1])

$$E_{\text{pol}} = + \sum_{1}^{6} (\alpha_i/2)\, \mathfrak{E}_i^2 \tag{10}$$

wo $\mathfrak{E}_i$ die resultierende Feldstärke, noch direkt ausrechnen. Das Resultat der Rechnung für verschiedene Werte von α/a^3 ist in Fig. 6 dargestellt in Einheiten e^2/a. (Das rechte Ende der Kurve ist physikalisch nicht mehr sinnvoll, da es Werten von α entspricht, die über dem aus der Clausius-Mosottischen Formel für $\varepsilon \to \infty$ folgenden Grenzwert liegen.) Was aber wichtig ist: in der Gegend der höchsten vorkommenden α-Werte durchläuft die Kurve ein Maximum; E_{pol}

[1]) Das positive Vorzeichen tritt auf wegen der oben gegebenen Definition für $E_{\square}$.

ändert sich dort also nur wenig mit α; die Unsicherheit in α wieder wirkt sich nur wenig im Resultat aus.

Zu 2. Um den Radius ϱ einigermassen sinnvoll zu definieren, verfuhren wir so, dass wir das Gittervolumen im Verhältnis der Kuben der GOLDSCHMIDTschen Ionenradien auf Anionen und Kationen aufteilten; ϱ ist so zu bestimmen, dass $4\pi/3 \cdot \varrho^3$ gleich wird dem oben definierten Volumen der in dieser Kugel enthaltenen Ionen, wobei dem Loch das Volumen des vorher dort vorhandenen Ions zuzuschreiben ist.

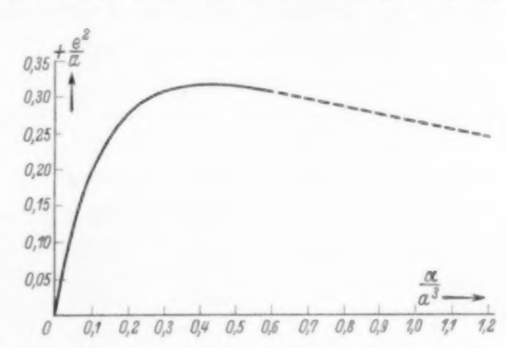


Fig. 6. E_{pol} für die nächsten sechs Nachbarn eines „Lochs“ als Funktion von α/a^3.

Eine besondere Diskussion erfordert noch die Frage der Wirkung der induzierten sechs Dipole nach aussen und der Wirkung des äusseren polarisierten Kontinuums auf die sechs inneren Ionen. Wir vernachlässigen diese Wirkungen einfach, aus folgendem Grunde:

a) Wäre das äussere ein Kontinuum, das lediglich durch das Feld der in seinem Mittelpunkt sitzenden Ladung polarisiert wäre, so wäre die daher rührende Feldstärke im Inneren Null. Diesen Wert behalten wir bei für die von einem etwas modifizierten Feld erzeugte Polarisation.

b) Wie leicht ersichtlich, schneidet jede, von einem der induzierten sechs Dipole ausgehende Kraftlinie die äussere Kugelbegrenzung (entweder gar nicht, was hier nicht interessiert, oder) zweimal. Es gibt also immer Bereiche, wo das vom Zentrum ausgehende Feld verstärkt und solche, wo es geschwächt wird; im Mittel werden sich diese entgegengesetzten Einflüsse zwar nicht exakt herausheben (schon deshalb nicht, weil $E_{pol} \sim \mathfrak{E}^2$), aber wir sind berechtigt, als erste Näherung von der Wirkung der induzierten Dipole nach aussen einfach abzusehen.

Auf diese Weise haben wir für Löcher in Alkalihalogeniden die folgenden Polarisationsenergien berechnet (Tabelle 1):

Tabelle 1. Polarisationsenergien in der Umgebung von Löchern[1]) (in Einheiten z^2e^2/a)

		E'_{pol}	E''_{pol} $\varepsilon = n^2$	E''_{pol} $\varepsilon = 5$	ϱ/a
KF	F^-	0·270	0·194	0·337	1·187
	K^+	0·288	0·194	0·337	1·187
KCl	Cl^-	0·211	0·264	0·382	1·049
	K^+	0·314	0·213	0·308	1·300
NaCl	Cl^-	0·085	0·311	0·430	0·931
	Na^+	0·298	0·213	0·294	1·363
NaJ	J^-	0·060	0·365	0·456	0·877
	Na^+	0·277	0·230*	0·288	1·390
AgCl	Cl^-	0·312	0·409	0·407	0·982
	Ag^+	0·295	0·301*	0·299	1·338
AgBr	Br^-	0·309	0·426	0·424	0·942
	Ag^+	0·278	0·302	0·300	1·337
BaO	O	0·308	0·308	0·330	1·207
	Ba^{++}	0·290	0·310	0·342	1·166

* Mit geschätztem *n*.

In dieser Tabelle bedeuten:

E'_{pol} der Beitrag der sechs nächsten Ionen zu E_{pol} (berechnet mit den bei VAN VLECK[2]) angegebenen α-Werten), getrennt für Anionenlöcher (z. B. F^-) und Kationenlöcher; E''_{pol} ist der Beitrag des Kontinuums ausserhalb der Kugel mit dem Radius ϱ, dessen Wert ϱ/a in der letzten Kolonne vermerkt ist; alle Energiewerte in Einheiten $e^2/a \cdot z^2$.

[1]) Um einen Überblick zu vermitteln, geben wir in der Tabelle auch die Werte für *Ag*-Halogenide und *BaO* an, obwohl besonders bei den Silberhalogeniden nicht alle unsere Rechnungen ausreichend sind. [2]) VAN VLECK, Theory of Electric a. Magnetic Susceptibilities.

E''_{pol} ist nach dem Vorgang von SCHOTTKY berechnet nicht mit der statisch gemessenen Dielektrizitätskonstanten, sondern mit $\varepsilon = n^2$, also unter alleiniger Berücksichtigung der Elektronenpolarisation; die Verschiebung der Ionen gegeneinander ist als besonders berücksichtigt angenommen; deshalb sind die oben berechneten Verrückungseffekte der eigentlichen Polarisationsenergie zuzuzählen. Für das äussere Gebiet sind aber die Verrückungseffekte noch nicht berechnet; danach sollte man annehmen, dass der wahre Wert von ε zu benutzen wäre. Um die Grösse dieses Einflusses zu zeigen, ist in der vierten Spalte auch E''_{pol} für $\varepsilon = 5$, was etwa der Grössenordnung der beobachteten Dielektrizitätskonstante entspricht, angegeben. Da man aber wegen der Vernachlässigung der Wechselwirkung von Verrückung und Polarisation den Beitrag des inneren Gebietes etwas zu hoch findet (vgl. unten), so ist für die Berechnung der Gesamtenergie der Wert E''_{pol} mit $\varepsilon = n^2$ vielleicht vorzuziehen.

Dass die Resultate in der Grössenordnung sinnvoll sind, sieht man bei der Berechnung von E_f. Dies wird z. B. für $NaCl$ nach (2c)

$$E_f^{\text{IV}\,(NaCl)} = E_g - E_{\boxed{Na^+}} - E_{\boxed{Cl^-}} = 0{\cdot}16\; e^2/a \sim 1 \text{ e-Volt}; \qquad (11)$$

das ist genau die beobachtete Grössenordnung. Vergleicht man damit das analoge $AgCl$, so kommt E_{pol} wesentlich grösser und damit E_f wesentlich kleiner heraus. Zahlenmässig ist aber der Wert für $AgCl$ nicht mehr sinnvoll, denn er würde bereits negativ. Dies rührt zum Teil von der Unsicherheit der einzelnen oben berechneten Glieder her, zum Teil aber von der Vernachlässigung der VAN DER WAALSschen Energie[1]). Dass die VAN DER WAALSsche Energie allein fast ausreicht zur Korrektur von E_f, sieht man daraus, dass bei $AgCl$ die Gitterenergie etwa 10% grösser ist als bei $NaCl$, das gleiche Gitterkonstante hat; sofern diese Differenz der VAN DER WAALSschen Energie zuzuschreiben ist, wird das mit deren Berücksichtigung berechnete E_f innerhalb der unten angegebenen, relativ noch grossen Fehlergrenze von $0{\cdot}1\; e^2/a$ richtig. Wir verzichten hier aber auf eine eingehendere Rechnung. Wir wollen nur mit den gewonnenen Werten nochmals den Anteil von E_{pol} in SCHOTTKYS Δ (7) abschätzen.

Speziell für $NaCl$ ist:

$$E_{\text{pol}\,\boxed{Na^+}} = 0{\cdot}51\; e^2/a, \qquad (12)$$

$$E_{\text{pol}\,\boxed{Cl^-}} = 0{\cdot}40\; e^2/a. \qquad (13)$$

---

[1]) Da ferner bei Silberhalogeniden der Abstossungsexponent > 12 ist, müssen auch die Verrückungseffekte kleiner sein.

Die Summe von beiden wird $0{\cdot}91\, e^2/a$. Bei Zwischenionenfehlordnung wird E_f am günstigsten für Fehlordnung der Na^+-Ionen; dann wird:

$$(E_{\mathrm{pol}})_{\boxed{Na^+}} = 0{\cdot}51\, e^2/a. \tag{13}$$

Um $(E_{\mathrm{pol}})_{(Na^+)}$ abzuschätzen, nehmen wir diesen Wert und vergrössern ihn in dem Verhältnis, in dem im Zwischengitterraum der Abstand zu den nächsten Ionen gegenüber einem Loch verkleinert ist, nämlich wie $\sqrt{3}/2:1$. Wir setzen also (in Analogie zu SCHOTTKY):

$$(E_{\mathrm{pol}})_{(Na^+)} = -0{\cdot}59\, e^2/a, \tag{14}$$

damit wird

$$-(E_{\mathrm{pol}})_{(Na^+)} + (E_{\mathrm{pol}})_{\boxed{Na^+}} = 1{\cdot}10\, e^2/a. \tag{15}$$

Die Differenz gegen den entsprechenden Ausdruck für SCHOTTKYsche Fehlordnung ($0{\cdot}91\, e^2/a$) ist:

$$0{\cdot}19\, e^2/a = 0{\cdot}22\, E_1,$$

also nicht wesentlich grösser als SCHOTTKYs Wert (vgl. S. 5, Formel (7b)) $0{\cdot}17\, E_1$, und auch mit dieser Abschätzung für E_{pol} bleibt das positive Vorzeichen von Δ erhalten.

Danach wird kaum noch daran zu zweifeln sein, dass bei Alkalihalogeniden die Voraussetzungen für SCHOTTKYsche Fehlordnung gegeben sind[1]).

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Dass bei Ag-Halogeniden die Verhältnisse anders liegen können, wurde bereits erwähnt (Z. techn. Physik **16** (1935) 363). Der Hauptunterschied gegenüber Alkalihalogeniden ist durch den starken Anteil VAN DER WAALSscher Kräfte verursacht (vgl. BORN und MEYER, loc. cit., J. E. MOYER, J. chem. Physics **1** (1933) 327). Wir sind im obigen auf diese besonderen Verhältnisse nicht näher eingegangen; da Herr C. WAGNER-Darmstadt mir aber inzwischen freundlicherweise mitteilte, dass es ihm gelungen ist, bei $AgBr$ experimentell zugunsten FRENKELscher Fehlordnung zu entscheiden, so sei hier wenigstens angegeben, wie der Unterschied zustande kommt. Bei $AgBr$ ist

$$[E_{\mathrm{v.d.W.}}]_g \sim -0{\cdot}25\, E_1 \text{ und damit } [E_{\mathrm{v.d.W.}}]_{\square} \sim -0{\cdot}25\, E_1;$$

bei einem Entfernungsgesetz $\sim 1/r^6$ und Berücksichtigung der Tatsache, dass im Zwischengitterraum 8 gegen 6 nächste Nachbarn in normaler Lage vorhanden sind, ergibt sich für $[E_{\mathrm{v.d.W.}}]_{\bigcirc} \sim -1{\cdot}0\, E_1$. Dem Ausdruck (7) für Δ ist also noch zuzufügen:

$$[E_{\mathrm{v.d.W.}}]_{\bigcirc} + [E_{\mathrm{v.d.W.}}]_{\square} - [E_{\mathrm{v.d.W.}}]_g \sim 1{\cdot}0\, E_1,$$

wodurch das Vorzeichen von Δ umgekehrt würde; das bedeutet Vorliegen FRENKELscher Fehlordnung. Für die Berechnung von E_f^1 und für eine genauere Berechnung von Δ ist dann aber noch zu berücksichtigen, dass wegen des höheren Abstossungsexponenten der Beitrag der Abstossungsenergie grösser und der Gewinn durch Verrückungen kleiner wird, als oben für Alkalihalogeniden abgeleitet. Nichtberücksichtigung dieser Tatsache würde zu negativen Werten von E_f führen.

Es sei hier noch im Zusammenhang die erreichbare Genauigkeit besprochen, sowie aufgezeigt, welche weiteren Verbesserungen erstrebenswert scheinen. In Formel (2c)

$$E_f^{\mathrm{IV}} = E_g - E_{\boxed{A^+}} - E_{\boxed{B^-}} \tag{2c}$$

führen wir in jedem Posten rechts die Einzelterme für COULOMBsche Energie, Abstossungsenergie, VAN DER WAALS-Energie und Polarisationsenergie ein:

$$\left.\begin{aligned} E_f^{\mathrm{IV}} = {} & (E_{\mathrm{coul}})_g + (E_{\mathrm{abst}})_g + (E_{\mathrm{v.D.W.}})_g - (E_{\mathrm{coul}})_{\boxed{A^+}} - (E_{\mathrm{abst}})_{\boxed{A^+}} \\ & - (E_{\mathrm{v.D.W.}})_{\boxed{A^+}} - (E_{\mathrm{pol}})_{\boxed{A^+}} - (E_{\mathrm{coul}})_{\boxed{B^-}} - (E_{\mathrm{abst}})_{\boxed{B^-}} \\ & - (E_{\mathrm{v.D.W.}})_{\boxed{B^-}} - (E_{\mathrm{pol}})_{\boxed{B^-}}, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

$(E_{\mathrm{pol}})_g$ ist bekanntlich gleich Null. Nun ist (vgl. oben)

$$\left.\begin{aligned} (E_{\mathrm{coul}})_g &= (E_{\mathrm{coul}})_{\boxed{A^+}} = (E_{\mathrm{coul}})_{\boxed{B^-}} \\ (E_{\mathrm{abst}})_g &= (E_{\mathrm{abst}})_{\boxed{A^+}} = (E_{\mathrm{abst}})_{\boxed{B^-}} \\ (E_{\mathrm{v.D.W.}})_g &= (E_{\mathrm{v.D.W.}})_{\boxed{A^+}} = (E_{\mathrm{v.D.W.}})_{\boxed{B^-}} \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

und damit wird aus (16)

$$E_f^{\mathrm{IV}} = \underbrace{-(E_{\mathrm{coul}})_g - (E_{\mathrm{abst}})_g - (E_{\mathrm{v.D.W.}})_g}_{-E_g} - (E_{\mathrm{pol}})_{\boxed{A^+}} - (E_{\mathrm{pol}})_{\boxed{B^-}}. \tag{18}$$

In E_{pol} sind dabei sinngemäss alle Verrückungseffekte mit enthalten. Die Summe der ersten drei Glieder in (18) ist gerade $-E_g$, die gesamte Gitterenergie[1]), und man kann sich also von allen Unsicherheiten, die durch E_{abst} und $E_{\mathrm{v.D.W.}}$ bedingt sind, frei machen, wenn man einfach den empirischen Wert der Gitterenergie benutzt, immer solange man sich auf Fehlordnung nach SCHOTTKY beschränkt. Das ganze Problem besteht also in der genauen Berechnung von E_{pol}, in dem wir jetzt die Verrückungseffekte mit einbegriffen denken. Dies ist immer von der Grössenordnung der Gitterenergie und diese wieder 10- bis 100mal grösser als E_f. D. h. bei einer bestimmten angestrebten relativen Genauigkeit von E_f wird man E_{pol} 10- bis 100mal genauer kennen müssen. Das erfordert aber eine äusserst eingehende und mühsame Untersuchung, in der ausser der Berechnung der Polarisierbarkeit der Ionen unter den extremen vorliegenden Bedingungen dem Einfluss der Felder der induzierten Dipole genau genug Rechnung zu tragen wäre, wo weiter die Berechnung der Verrückungseffekte um einen Schritt weiter zu treiben wäre und wobei ausserdem noch die

[1]) Bis auf die Nullpunktsenergie, von der wir hier absehen.

Änderungen der einzelnen Terme (E_{abst}, E_{coul}, $E_{v.D.W.}$) durch die Polarisation und Verrückung, soweit sie noch nicht erfasst sind, mit einzubeziehen wären. Von diesen Anforderungen sind die bisherigen Ergebnisse noch weit entfernt.

Man wird als ungefähres Mass der erreichten Genauigkeit von E_{pol} bei Alkalihalogenidgittern folgendes annehmen dürfen:

Die Verrückungseffekte für die dabei berücksichtigten Ionen können kaum um mehr als einige Einheiten der zweiten Stelle in e^2/a falsch sein; im allgemeinen wohl auch der Beitrag der sechs nächsten Ionen zu E_{pol}; für den Beitrag der übrigen Ionen wird man mindestens noch einmal denselben Fehler zulassen müssen mangels genauer Definiertheit von ϱ und bei den sonstigen Vernachlässigungen. Insgesamt kann also der Fehler in E_{pol} und damit in E_f etwa $0 \cdot 1\ e^2/a$ oder bei Alkalihalogeniden 50% des Wertes von E_f betragen; aber die Grössenordnung ist jedenfalls sicher. Es hat vorläufig keinen Zweck, einen einzelnen der Energiebeiträge wesentlich genauer zu berechnen als bisher geschehen, solange nicht auch in den anderen ein entsprechender Fortschritt erzielt ist. Die Hauptaufgabe wird weiter eine genauere Berechnung von E_{pol} bleiben; wir haben in Tabelle 1 die Werte für eine Reihe von Salzen angegeben, um einen Anhalt über die bisher erreichte Genauigkeit zu geben. Erst wenn man hier wesentlich bessere Werte erhält, wird es lohnen, bei der Abschätzung der Verrückungseffekte die Abstossungskräfte exakter zu berücksichtigen.

II. Über die Schwellenenergie und Druckeinfluss.

Auf Grund der FRENKELschen Überlegungen ist die Leitfähigkeit gegeben durch

$$\varkappa = A \cdot e^{-(E_f/2 + U)/RT} \tag{19}$$

(vgl. I und II).

Die Formel sagt aus, dass nur fehlgeordnete Ionen (im SCHOTTKYschen Falle also „Löcher") wandern können, die genügend Energie zur Überwindung einer entgegenstehenden Potentialschwelle der Höhe U mitbringen. Falls dieser Bruchteil durch den Exponentialausdruck allein gegeben ist (was nicht mehr der Fall ist bei temperaturabhängigem E_f und U), so lässt sich modellmässig der Faktor A genähert berechnen[1]). In den verhältnismässig häufigen Fällen, in denen die A-Faktoren grössenordnungsmässig den theoretischen Maximalwert überschreiten, wird man anzunehmen haben, dass das von der Tem-

[1]) Vgl. I und II sowie JOST, W., Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 129.

peraturabhängigkeit von E_f oder U herrührt, und zwar wahrscheinlich von der Temperaturabhängigkeit von U (vgl. II). Denn in dieser Schwellenenergie, die ja die Arbeit misst, die zum „Hindurchquetschen" eines Ions zwischen seinen Nachbarn aufzuwenden ist, spielen die Abstossungskräfte eine wesentliche Rolle, und da diese mit einer hohen Potenz von $1/r$ gehen, hängt U indirekt verhältnismässig stark von der Temperatur ab. Um einen Anhalt auch für diese Grösse zu erhalten, haben wir U teilweise abgeschätzt, nämlich den Beitrag von COULOMBscher und Abstossungsenergie unter Berücksichtigung der Verrückung der nächsten Nachbarn, und zwar für das Aufrücken eines Nachbarions auf einen leeren Platz auf der Würfel-Flächendiagonalen in einem Alkalihalogenidgitter (Fig. 7).

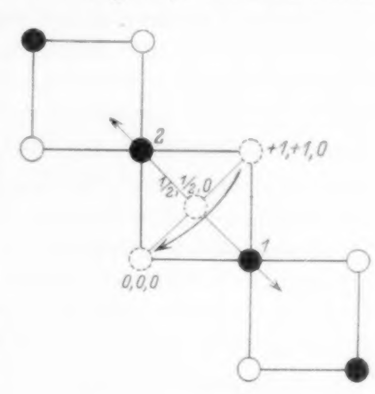


Fig. 7. Zur Berechnung der Schwellenenergie.

Das Ion bei $+1, +1, 0$ springt nach dem leeren Platz bei $0, 0, 0$; wir berechnen die Energie für die Lage $+1/2, +1/2, 0$. Für diese ist ohne Berücksichtigung der Verrückungen:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{coul}} &= -0{\cdot}381\, e^2/a \\ \Delta E_{\text{abst}} &= +1{\cdot}263\, e^2/a \quad (\text{mit } n = 9). \end{aligned} \tag{20}$$

d. h., es ergibt sich eine extrem hohe Schwelle. Bei Verrückung der Ionen 1 und 2 um je $0{\cdot}115 \cdot \sqrt{2} \cdot a$ in Richtung der Pfeile sinkt aber die

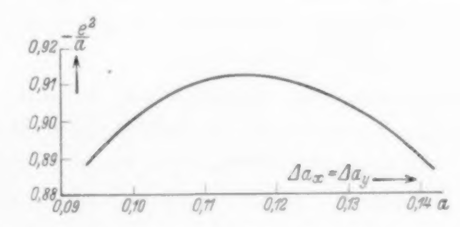


Fig. 8. Verrückungseffekte bei der Schwellenenergie.

Energie um $0{\cdot}913\, e^2/a$ ab (Fig. 8), d. h., sie wird ~ 0; darin ist aber als stark temperaturabhängiges Glied E_{abst} noch mit $\sim 0{\cdot}26\, e^2/a$ ent-

halten. Dass U tatsächlich positiv wird, kommt von der Änderung von E_{pol}.

Deren Berechnung ist aber noch komplizierter als die von E_{pol} für ein fehlgeordnetes Ion, da als polarisierende Ladungen zwei gleiche Ladungen bei 0, 0, 0 und 1, 1, 0 und eine entgegengesetzte Ladung bei 1/2, 1/2, 0 anzunehmen sind (Fig. 7). Wir begnügen uns hier daher damit zu zeigen, dass ΔE_{pol} positiv werden muss. E_{pol} ist ja $-1/2\,\Sigma\alpha_i\mathfrak{E}_i^2$, wo $\mathfrak{E}_i$ die resultierende Feldstärke am Orte der einzelnen Ionen ist. In der Umgebung eines Loches ist die von der Fehlstelle herrührende Feldstärke am Orte der nächsten Nachbarn: $\pm e/a^2$ (ohne Berücksichtigung der induzierten Dipole). Für die Lage 1/2, 1/2, 0 (Fig. 7) ist aber die Feldstärke am Orte der nächsten Ionen (das sind die Ionen bei 1 und 2 sowie die unmittelbar unter bzw. über 1; 2; 0, 0, 0 und 1, 1, 0 gelegenen Ionen): für zwei Ionen je $0{\cdot}59\,e/a^2$, für vier Ionen $0{\cdot}66\,e/a^2$ und für vier Ionen $0{\cdot}197\,e/a^2$. In allen Fällen ist also $\mathfrak{E}$ wesentlich kleiner als für die Umgebung einer normalen Fehlstelle; da für grossen Abstand E_{pol} in beiden Fällen gleich wird, so folgt, dass ΔE_{pol} positiv sein muss. Übrigens muss für Anionen und Kationen ΔE_{pol} im allgemeinen verschieden gross werden, und dieser Unterschied kann auch bei SCHOTTKYscher Fehlordnung Anlass zu einseitiger Ionenwanderung geben[1]).

Auf eine Folgerung aus der oben erwähnten Interpretation anormal hoher A-Faktoren ist bereits in II hingewiesen worden, darauf nämlich, dass dann die Leitfähigkeit exponentiell mit dem Druck abnehmen muss. Führt man beispielsweise für $AgCl$ bei 300° die Rechnung durch für eine Drucksteigerung von 300 Atm. und mit dem oben abgeleiteten Beitrag von $+0{\cdot}26\,e^2/a$ an Abstossungsenergie in U, so erhält man dafür eine Leitfähigkeitsabnahme von $\approx 7\%$, die recht gut zu dem von uns experimentell gefundenen Wert passt. Hierüber soll später berichtet werden.

Im Falle SCHOTTKYscher Fehlordnung kommt aber noch ein weiterer Einfluss des Druckes auf die Leitfähigkeit in Frage. Da mit der Fehlordnung die Zahl der Gitterpunkte zunimmt, nimmt für 1 Mol Fehlstellen das Volumen[2]) (näherungsweise) um 1 Molvolumen zu.

---

[1]) Dass man bei FRENKELscher Fehlordnung im allgemeinen „einseitige" Ionenwanderung erhält, ist bereits in I gezeigt. [2]) Das umgekehrte gilt für Fehlordnung vom Typus III, über deren Realisierungsmöglichkeit Betrachtungen noch fehlen.

während bei FRENKELscher Fehlordnung das Volumen konstant bleibt (wieder in der hier betrachteten I Näherung). Das in E_f vernachlässigte Glied pV würde z. B. bei einem Druck von 300 Atm. etwa 130 cal ausmachen (für $NaCl$) und das gäbe Anlass zu einem Druckeffekt etwa gleicher Grösse wie der oben berechnete. Es besteht aber die Möglichkeit einer experimentellen Entscheidung zwischen beiden Effekten durch das Studium der Kinetik der Gleichgewichtseinstellung. Bei SCHOTTKYscher Fehlordnung ist Gleichgewichtseinstellung nur möglich durch Diffusion von Fehlstellen nach Grenzflächen oder umgekehrt, einen Vorgang, der unter Umständen beträchtliche Zeit erfordern kann. Auf weitere, aus dieser Tatsache hervorgehende Folgerungen ist bereits an anderer Stelle hingewiesen[1]). Eine ernstliche Schwierigkeit entstünde bei makroskopischen Idealkristallen, weil da innerhalb der verfügbaren Versuchsdauern eine Gleichgewichtseinstellung im allgemeinen nicht möglich ist.

[1]) JOST, W., Z. techn. Physik **16** (1935) 363.

Hannover, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Über den Absolutbetrag des $C-H$-Bindungsmoments und den Ladungssinn des Wasserstoffatoms in organischen Kohlenstoffverbindungen.

Von

H. G. Trieschmann.

(Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Universität Kiel.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 1. 36.)

Aus interferometrischen Abstandsmessungen werden in Verbindung mit Dipolmomentwerten Näherungswerte der Partialmomente der $C-H$- und $C-Cl$-Bindung berechnet. Die Ergebnisse machen es wahrscheinlich, dass das Wasserstoffatom in der $C-H$-Bindung als negativ angenommen werden muss.

Bei Bindungs- und Gruppenmomenten ist zu unterscheiden zwischen Absolut- und Relativwert. Absolutwerte können auf Grund von Momentmessungen allein nicht berechnet werden, da diese immer nur die Vektorsumme der Bindungsmomente ergeben. Die Bestimmung von Absolutwerten ist bisher nur möglich gewesen, wenn von einem Molekül AB_2 mit endlichem Dipolmoment die geometrische Struktur bekannt war[1]). Das $C-H$-Bindungsmoment, dessen Grösse und Richtung (elektropositiver oder elektronegativer Charakter des Wasserstoffatoms) von entscheidender Bedeutung für viele Fragen der Chemie ist, kann, da eine nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Verbindung vom Typus AB_2 nicht existiert, so nicht bestimmt werden. Dieser ganze Fragenkomplex ist eingehend und umfassend bei O. Fuchs und K. L. Wolf[2]) behandelt, mit dem Ergebnis, dass wohl kaum am negativen Charakter des Wasserstoffatoms in Kohlenstoffverbindungen gezweifelt werden kann und der Absolutbetrag des $C-H$-Bindungsmomentes zwischen 0 und $0{\cdot}4 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. liegen muss. Als wesentlichster Beweis für den elektronegativen Charakter des H-Atoms ist die Tatsache anzusprechen, dass sowohl in aliphatischen wie aromatischen Verbindungen der Wasserstoff leicht durch das sicher elektronegative Chlor ersetzt werden kann. In Wider-

[1]) Ausserdem liegt noch eine Bestimmung vor am CO_2 von H. M. Smallwood (Physic. Rev. **41** (1932) 164.) [2]) Siehe den Artikel von O. Fuchs und K. L. Wolf im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6, I B. S. 355ff.

spruch hierzu stehen die Angaben von EUCKEN und MEYER[1]), die das am Methylchlorid gemessene Moment von 1·9 zu 1·5 auf die $C_{al}-Cl$-Bindung und zu 0·4 auf die $C_{al}-H$-Bindung verteilen, somit also dem Wasserstoff in der $C_{al}-H$-Bindung einen positiven Charakter zuschreiben.

Einen von diesen Überlegungen unabhängigen Beitrag zum Entscheid beider Fragen (Angabe über die absolute Grösse des $C-H$-Bindungsmomentes und Ladungssinn des Wasserstoffes in der $C-H$-Bindung) liefert die Diskussion der Ergebnisse interferometrischer Untersuchungen am Chloroform und Methylenchlorid in Verbindung mit Momentmessungen.

Interferometrische Abstandsmessungen[2]) ergaben, dass in der Reihe Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid der $Cl-Cl$-Abstand nicht konstant ist, sondern in der Reihe zunimmt. Unter der plausiblen Annahme, dass eine Valenzverlängerung des $C-Cl$-Abstandes nicht eintritt[3]), ist das Wachsen des $Cl-Cl$-Abstandes auf zunehmende Winkelspreizung zurückzuführen. Aus den Abständen sind die Tetraederwinkel ϑ und beim Chloroform der Höhenwinkel α des Kohlenstoffatoms über der Ebene der drei Chloratome berechnet worden (Figur). Die mit Röntgen- und Elektronenstrahlen gefundenen Abstandswerte sind zusammen mit den Momentwerten, den berechneten Tetraederwinkeln und den Höhenwinkeln in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Unterschiede in

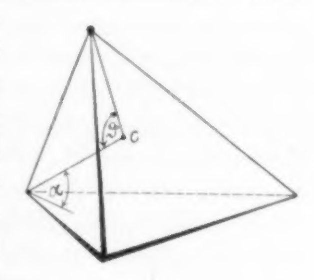


Tabelle 1.

$CHCl_3$	CH_2Cl_2	
3·04 ± 0·06	3·16 ± 0·08	$Cl-Cl$-Abstand (Elektronenstrahlen)
3·11 ± 0·15	3·23 ± 0·10	$Cl-Cl$-Abstand (Röntgenstrahlen)
$1·15 \cdot 10^{-18}$	$1·57 \cdot 10^{-18}$	Momentwerte[4])
112° 48′	119° 56′	Tetraederwinkel (Elektronenstrahlen)
116° 22′	123° 54′	Tetraederwinkel (Röntgenstrahlen)
15° 54′		Höhenwinkel (Elektronenstrahlen)
11° 8′		Höhenwinkel (Röntgenstrahlen)

[1]) EUCKEN, A. und MEYER, L., Physik. Z. **30** (1929) 397. [2]) Mit Röntgenstrahlen: BEWILOGUA, L., Physik. Z. **32** (1933) 265. Mit Elektronenstrahlen: WIERL, R., Ann. Physik **8** (1931) 521. [3]) DORNTE, R. W., J. chem. Physics **1** (1930) 566 und 630, Messungen mit Elektronenstrahlen an den entsprechenden Bromverbindungen. [4]) Nach den Tabellen in O. FUCHS und K. L. WOLF, loc. cit.

den mit Röntgen- und Elektronenstrahlen gefundenen Abstandswerten finden ihre Erklärung darin, dass wir mit Röntgenstrahlen die Lage der Hüllenschwerpunkte, mit Elektronenstrahlen die der Kerne bestimmen.

Die gemessenen Momentwerte stehen dann unter Zugrundelegung der gewählten Winkelbezeichnungen (Figur) mit den Partialmomenten durch folgende Bestimmungsgleichungen in Beziehung

$$3 \cdot \cos (90 - \alpha) \cdot \mu_{C-Cl} - \mu_{C-H} = 1{\cdot}15, \quad (1)$$

$$2 \cdot \cos \vartheta_m/2 \cdot (\mu_{C-Cl} - \mu_{C-H}) = 1{\cdot}57, \quad (2)$$

wobei in Gleichung (2) noch vorausgesetzt ist, dass beim Methylenchlorid der $H-C-H$-Winkel gleich dem $Cl-C-Cl$-Winkel ist. Jedoch ändert auch die Durchführung der Rechnung unter der Annahme des normalen Tetraederwinkels für den $H-C-H$-Winkel das Ergebnis nur unwesentlich. Die Berechnung der Partialmomente führen wir getrennt durch für die aus Röntgenstrahl- bzw. Elektronenstrahlmessungen gefundenen Abstandswerte jeweils unter der Annahme, dass das $C-Cl$-Bindungsmoment vom Kohlenstoffatom in Richtung auf den Cl-Kern (Elektronenstrahlen) bzw. auf den Hüllenschwerpunkt (Röntgenstrahlen) weist. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2[1]).

	Röntgenstrahlen	Elektronenstrahlen	Mittelwert
$\mu_{C_{al}-H}$	$-0{\cdot}41$	$+0{\cdot}78$	$+0{\cdot}19$
$\mu_{C_{al}-Cl}$	$+1{\cdot}26$	$+2{\cdot}34$	$+1{\cdot}80$

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass — wie aus Tabelle 1 zu ersehen — die Fehlergrenzen bei diesen Werten so gross sind, dass auch alle Zwischenwerte zwischen den angegebenen Werten als möglich (wenn auch nicht als wahrscheinlich) angesehen werden können. Die durchgeführten Überlegungen können also nur orientierenden Charakter tragen. Unter der Annahme, dass das $C-Cl$-Partialmoment vom Kohlenstoffatom aus etwa auf die Mitte zwischen Kern und Hüllenschwerpunkt des Chloratoms weist, nehmen wir die Mittelwerte zwischen den aus Röntgen- und Elektronenuntersuchungen berechneten Partialmomenten als wahrscheinlichste Werte an.

[1]) Positives Vorzeichen heisst negativer Ladungssinn des Wasserstoff- bzw. Chloratoms.

Eine Berechnung der Momentwerte von Chloroform und Methylenchlorid unter der Annahme, dass die so berechneten Partialmomente in die durch das Vorzeichen gegebene Richtung weisen, führt zu befriedigender Übereinstimmung mit den gemessenen Werten (berechnet 1·07, gemessen 1·15 bzw. 1·56 und 1·57).

Die aus den Ergebnissen der Röntgenstrahlmessungen bestimmten Partialmomente würden allerdings den von Eucken und Meyer angenommenen Werten recht nahe kommen, besonders wenn man bedenkt, dass unsere Rechnungen infolge der grossen Fehlergrenze in den Abständen auch alle Zwischenwerte zulässt. Gegen die Annahmen von Eucken und Meyer sprechen jedoch folgende Überlegungen: Unter der Voraussetzung, dass $\mu_{C_{al}-H}=\mu_{C_{ar}-H}$ und $\mu_{C_{al}-Cl}=\mu_{C_{ar}-Cl}$, müssten die Eucken-Meyerschen Annahmen für das Chlorbenzol zu einem Momentwert von etwa 1·9 führen, während der gemessene Wert nur 1·55 ist. Wenn umgekehrt, um in Übereinstimmung mit den Eucken-Meyerschen Annahmen über den Ladungssinn des Wasserstoffatoms zu bleiben, aus den Messungen am Chlorbenzol auf einen μ_{C-Cl}-Wert von etwa 1·15 geschlossen würde in ungefährer Übereinstimmung mit unseren Berechnungen aus Röntgenstrahlen, so würde sich selbst bei Erhaltung des Tetraederwinkels für das Methylchlorid ein Moment von maximal 1·6 errechnen. Der gemessene Wert von 1·86 wäre mit der Eucken-Meyerschen Anschauung nur verträglich unter der gänzlich unwahrscheinlichen Annahme, dass der $H-C-H$-Winkel im Methylchlorid kleiner als der Tetraederwinkel ist. Alle diese Schwierigkeiten sind bei Benutzung der Mittelwerte der Tabelle 2 behoben. Für Chlorbenzol errechnen wir ein Moment von 1·6. Das Moment des Methylchlorids ist mit dem berechneten Moment verträglich unter der Annahme, dass der $H-C-H$-Winkel 120° beträgt, das Kohlenstoffatom also in der Ebene der drei Wasserstoffatome liegt.

Die vorliegenden Betrachtungen stellen naturgemäss kein abschliessendes Ergebnis dar. Sie scheinen uns indessen geeignet, die wichtige Frage nach den Absolutwerten der Bindungsmomente erneut zur Erörterung zu stellen.

Zusatz bei der Korrektur.

1. B. Timm und R. Mecke[1]) schätzen auf Grund von Absorptionsmessungen an den $C-H$-Oberschwingungen einfacher Kohlenwasser-

[1]) Timm, B. und Mecke, R., Z. Physik **98** (1935) 363.

stoffe den Wert des $C-H$-Bindungsmoments zu $0{\cdot}3 - 0{\cdot}4 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. ab und erteilen dem Wasserstoffatom einen negativen Ladungssinn. Ihre Meinung, dass ein so kleines $C-H$-Bindungsmoment wegen der Doppelstellung des H-Atoms auch den Erwartungen entspreche, scheint plausibel. Da der von uns angenommene Mittelwert zweifelsohne, wie die Überlegung am Methylchlorid zeigt, einen untersten Wert darstellt, dürfte das $C-H$-Bindungsmoment — jedenfalls in aliphatischen Verbindungen — eine Grösse von $0{\cdot}3 \pm 0{\cdot}1 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. haben und dem Wasserstoffatom ein negativer Ladungssinn zuzuschreiben sein.

2. A. Peterlein[1]) nimmt in einer Arbeit über die Orientierung von Flüssigkeitsmolekülen den Wert des $C-Cl$-Bindungsmoments zu $1{\cdot}50 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. an. Aus diesem Wert und dem röntgenographisch bestimmten $Cl-Cl$-Abstand von 1·83 Å berechnet er durch einfache Division für das Cl-Atom eine negative Ladung von $0{\cdot}82 \cdot 10^{-10}$ e.s.E. Eine derartige Ausdeutung der Momentdefinition als Produkt aus Ladung $\times$ Abstand ist u. E. nicht gestattet. Im übrigen sind diese speziellen Annahmen für sein Endergebnis belanglos.

Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf danke ich für wertvolle Hinweise.

[1]) Peterlein, A., Physik. Z. 37 (1936) 43.

Kiel, Januar 1936.

Über die Verteilung der Molekulargewichte in hochpolymeren Gemischen und die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes.

134. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[1]).

Von

G. V. Schulz.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 1. 36.)

Zur vollständigen quantitativen Erfassung der Streuung der Molekulargewichte in hochpolymeren Gemischen ist es notwendig, deren „Verteilungsfunktion" zu ermitteln. Diese wird definiert (Häufigkeitsverteilung, Massenverteilung) und in Beziehung zum mittleren Molekulargewicht gesetzt. Kennt man die Verteilungsfunktion, so kann man für ein Gemisch die Abweichung des viscosimetrischen Durchschnittsmolekulargewichtes vom mittleren Molekulargewicht berechnen.

Von drei hochmolekularen Stoffen (Fraktion eines Polystyrols nach Versuchen von SIGNER und GROSS, ein unfraktioniertes Polymerisat und eine schwach abgebaute Nitrocellulose nach einer neuen Fraktioniermethode) werden die Verteilungsfunktionen ermittelt und die Abweichung des viscosimetrischen vom mittleren Molekulargewicht daraufhin berechnet. Es zeigt sich dabei unter anderem, dass die viscosimetrische Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten durch die Uneinheitlichkeit der Substanzen nicht beeinträchtigt wird, solange diese nicht ein sehr hohes Ausmass erreicht.

Die Verteilungsfunktion eines synthetischen Produktes (Poly-Isobutylen) ist von der eines natürlichen Stoffes (Cellulose) so stark verschieden, dass die Entstehungsweise der Cellulose in der Pflanze eine grundsätzlich andere sein muss als die eines synthetischen hochmolekularen Stoffes.

In den letzten Jahren konnten die Teilchengewichte einer grossen Anzahl hochmolekularer Stoffe mit Sicherheit bestimmt werden[2]). Diese Teilchengewichte erwiesen sich in vielen Fällen (Cellulose, Kautschuk, synthetische Hochmolekulare) als identisch mit den

[1]) 133. Mitteilung: STAUDINGER, H. und MOSER, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 208. [2]) Eiweissstoffe mit der Ultrazentrifuge, vgl. THE SVEDBERG, zusf. Ber. in Kolloid-Z. **51** (1930) 10; **67** (1934) 2. — Cellulose, Kautschuk, synthet. Hochmolekulare viscosimetrisch: STAUDINGER, H., Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin: Springer 1932), im folgenden als „Buch" zitiert. — Dieselben Verbindungen osmotisch: z. B. STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320.

Molekulargewichten der Stoffe[1]). Die Untersuchung dieser Molekülkolloide wird nun in mancher Hinsicht dadurch erschwert, dass diese in der Regel kein einheitliches Molekulargewicht haben, da sie Gemische von Polymerhomologen sind[2]). Zwar sind nach The Svedberg (loc. cit.) eine grössere Zahl von Proteinen molekular einheitlich, und dieses trifft nach Staudinger und Schweitzer[3]) bzw. Staudinger und Bondy[4]) möglicherweise auch für die Cellulose und die Balata im nativen Zustand zu. Jedoch bekommt man bei der experimentellen Bearbeitung dieser Stoffe wegen der leichten Spaltbarkeit ihrer Moleküle meist auch polymerhomologe Gemische in die Hand. Bestimmt man deren Molekulargewichte nach einer der üblichen Methoden (z. B. mit Hilfe des osmotischen Druckes, der Viscosität, des Sedimentationsgleichgewichtes oder der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge), so erhält man daher Durchschnittswerte für das Molekulargewicht.

Wendet man zur Bestimmung des durchschnittlichen Molekulargewichtes eines solchen Stoffes verschiedene Methoden an, so führen diese in der Regel nicht zu dem gleichen Wert. So wies Staudinger darauf hin, dass das viscosimetrisch bestimmte Durchschnittsmolekulargewicht höher ist als das osmotische, und konnte das gemeinsam mit W. Heuer[5]) experimentell beweisen. W. Kern[6]) legte auf mathematischem Wege dar, dass dieses unabhängig von der speziellen Molekulargewichtsverteilung immer der Fall sein muss. Neuerdings zeigten Lansing und Kraemer (loc. cit.), dass die Gleichgewichts-Ultrazentrifuge einen weiteren Durchschnittswert liefert, der von den beiden erwähnten abermals abweicht.

Wie gross das Ausmass dieser Abweichungen in einem bestimmten Gemisch jeweils ist, kann nur dann zahlenmässig angegeben werden, wenn die in ihm vorliegende Verteilung der Molekulargewichte bekannt ist, d. h. wenn wir angeben können, wie gross der Mengenanteil der Moleküle jedes einzelnen Polymerisationsgrades an diesem

---

[1]) Über den Unterschied zwischen Teilchengewicht und Molekulargewicht vgl. Staudinger, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2357. [2]) Staudinger, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 3021; Buch, S. 7. — Quantitative Untersuchungen bei Signer, R. und Gross, H., Helv. chim. Acta **17** (1934) 726. Lansing, W. D. und Kraemer, E. O., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1369. Schulz, G. V., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379. [3]) Staudinger, H. und Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 3132. [4]) Staudinger, H. und Bondy, H. F., Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 724. [5]) Staudinger, H. und Heuer, W., Buch S. 169ff. [6]) Kern, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1439.

Gemisch ist. Dieses ist nur dann vollständig der Fall, wenn wir die Verteilungsfunktion dieses Gemisches kennen. In einer früheren Arbeit[1]) ist diese für einen bestimmten Fall ermittelt worden (ein Polymerisat, vgl. Abschn. IIb dieser Arbeit), und es wurde gezeigt, dass bei dem hierbei auftretenden Funktionstyp der viscosimetrisch ermittelte durchschnittliche Polymerisationsgrad zweimal so gross ist wie der osmotische. Meist wird es aber nötig sein, um die Abweichungen der verschiedenen Durchschnittswerte voneinander berechnen zu können, nicht nur den Typus der Verteilungsfunktion festzustellen, sondern noch einen besonderen Parameter, der die Grösse der Uneinheitlichkeit angibt. Dieser muss dann für jedes einzelne Gemisch, das untersucht werden soll, experimentell bestimmt werden.

Um dieses Ziel zu erreichen, scheint es mir vorteilhaft, zunächst ganz allgemein die Beziehungen zwischen Verteilungsfunktionen und Durchschnittswerten zu untersuchen. Dieses geschieht im ersten Teil dieser Arbeit. Im zweiten Teil werden drei charakteristisch verschiedene konkrete Gemische [eine Polystyrolfraktion nach Versuchen mit der Ultrazentrifuge von R. Signer und H. Gross (loc. cit.), ein hochmolekulares unfraktioniertes Polymerisat und eine schwach abgebaute Nitrocellulose nach einem neuen Verfahren] untersucht, indem von ihnen die Verteilungsfunktionen und die Abweichung des viscosimetrischen vom osmotischen Molekulargewicht bestimmt werden. Wie ausserdem gezeigt wird, lassen sich aus der Verteilungsfunktion eines Stoffes wichtige Schlüsse über seine Entstehung ziehen.

1. Formale Beziehungen.

a) Verteilungsfunktionen und mittleres Molekulargewicht.

In einem hochmolekularen Stoff werden in der Regel die verschiedenen Polymerisationsgrade, die er enthält, in einem definierten Mengenverhältnis zueinander stehen[2]). Dann ist die Molzahl n_p der in einem Grundmol des Stoffes vorhandenen Moleküle vom Polymerisationsgrad P eine Funktion des Polymerisationsgrades:

$$n_p = h\,(P). \tag{1}$$

Für die Untersuchung hochmolekularer Stoffe ist es vorteilhaft, diese Funktion so zu fassen, dass man sie differenzieren und integrieren

[1]) Schulz, G. V., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 390. [2]) Schulz, G. V., loc. cit., S. 380.

kann. Wir fassen deshalb den Polymerisationsgrad als eine kontinuierlich veränderliche Grösse auf. Das ist dann erlaubt, wenn der Unterschied der benachbarten Polymerisationsgrade P und $P+1$ gegenüber den experimentellen Methoden verschwindend ist[1]), was bei hochmolekularen Verbindungen stets zutreffen dürfte[2]). In diesem Fall ist die Zahl dn der in einem Grundmol vorhandenen Grammoleküle mit dem Polymerisationsgrad P, ausser von diesem selbst, auch noch von dem Intervall dP abhängig, innerhalb dessen er liegen soll, also

$$dn = h(P)\,dP. \tag{2}$$

Die Funktion h sei im folgenden als Häufigkeits-Verteilungsfunktion bezeichnet. Ist sie bekannt, so können wir angeben, wieviel Moleküle vom Polymerisationsgrad P in einer bestimmten Menge des Stoffes vorhanden sind. Wir setzen zu diesem Zweck $dP = 1$, wodurch Gleichung (2) in Gleichung (1) übergeht.

Durch Integration von Gleichung (2) über alle Polymerisationsgrade gewinnen wir die Gesamtzahl der in einem Grundmol des Gemisches vorhandenen Grammoleküle:

$$n = \int_0^\infty h(P)\,dP. \tag{3}$$

Gleichung (3) steht in enger Beziehung zu einer Grösse, die im folgenden als mittleres Molekulargewicht bezeichnet werden soll. Dadurch, dass die mit verschiedenen Methoden erhaltenen Durchschnittsmolekulargewichte, wie bereits erwähnt, voneinander abweichen, kommt eine gewisse Unsicherheit in die quantitative Behandlung der Eigenschaften von Hochmolekularen hinein, die mit der Anzahl der brauchbaren Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung noch anwachsen würde. Es scheint mir deshalb günstig zu sein, wenn wir einen in bestimmter Weise durch Mittelung gebildeten Wert als wahres mittleres Molekulargewicht herausheben, und die mit den verschiedenen experimentellen Methoden erhaltenen Durchschnittswerte mit diesem Mittelwert in Beziehung setzen und deren Abweichungen von ihm bestimmen.

Diesen Mittelwert möchte ich folgendermassen definieren:

Das mittlere Molekulargewicht eines Stoffes ist die Grösse, durch die ich eine gegebene Menge des Stoffes

[1]) Lansing, W. D. und Kraemer, E. O., S. 1372. Schulz, G. V., S. 381.

[2]) Nach Staudinger, H. (Buch, S. 8) sind hochmolekulare Verbindungen gerade hierdurch definiert.

in *Gramm dividieren muss, um die darin vorhandene Anzahl Grammoleküle zu erhalten.* Dieser Wert hat den Vorteil, dass er mit den durch die osmotischen Methoden (die in mancher Beziehung als die grundlegenden gelten können) erhaltenen Durchschnittswerten übereinstimmt, da diese ja die *Teilchenzahl* bestimmen[1]). Auch manche weiteren thermodynamischen Eigenschaften dürften hauptsächlich durch diesen Mittelwert bestimmt werden. Ferner steht, wie jetzt gezeigt wird, das mittlere Molekulargewicht in besonders einfacher Beziehung zur Häufigkeits-Verteilungsfunktion.

Nennen wir das mittlere Molekulargewicht $\overline{M}$, den mittleren Polymerisationsgrad $\overline{P}$, das Molekulargewicht des Grundmoleküls M', dann sind also in einem Grundmol, d. h. M' Gramm des Stoffes:

$$n = M'/\overline{M} \tag{4}$$

bzw.

$$n = 1/\overline{P} \tag{5}$$

Grammole vorhanden. Wir bekommen dann für das mittlere Molekulargewicht aus den Gleichungen (4) und (3):

$$\overline{M} = \frac{M'}{\int\limits_0^\infty h(P)\,dP}, \tag{6}$$

und für den mittleren Polymerisationsgrad:

$$\overline{P} = \frac{1}{\int\limits_0^\infty h(P)\,dP}. \tag{7}$$

Während Gleichung (2) über die Molzahl jedes einzelnen Polymerisationsgrades im Gemisch Auskunft gibt, interessiert oft mehr die *Masse in Gramm*, die den Molekülen eines bestimmten Polymerisationsgrades zukommt. Diese ist für den Polymerisationsgrad P in einem Grundmol:

$$M\,dn = M'P\,dn = M'P\,h(P)\,dP,$$

in einem Gramm:

$$P\,dn = P\,h(P)\,dP. \tag{8}$$

[1]) W. D. LANSING und E. O. KRAEMER nennen daher diesen Wert „number average“. — Es sei noch bemerkt, dass der osmotische Durchschnittswert mit dem mittleren Molekulargewicht natürlich nur dann übereinstimmt, wenn die benutzte halbdurchlässige Membran für alle Moleküle des Stoffes undurchlässig ist. Bei sehr uneinheitlichen Gemischen wird das nicht immer der Fall sein. — Wie bereits W. KERN bemerkt (loc. cit.), liefert die Endgruppenbestimmung das gleiche Durchschnittsmolekulargewicht wie der osmotische Druck. Jedoch kommt diese Methode wegen ihrer grossen Fehlerquellen für meso- und eukolloide Verbindungen weniger in Frage (Buch, S. 49).

Diese Funktion (8) sei als **Massen-Verteilungsfunktion** bezeichnet. Sie kann einen von Gleichung (2) sehr stark abweichenden Verlauf haben. In dem in Abschnitt IIb behandelten Fall hat z. B. die Häufigkeits-Verteilungsfunktion einen gleichmässig abfallenden Verlauf, während die Massen-Verteilungsfunktion bei einem bestimmten Polymerisationsgrad ein Maximum hat (vgl. Fig. 2A und 2B).

Für die im nächsten Abschnitt behandelten Methoden zur Untersuchung der Verteilung ist noch eine weitere Funktion wichtig, die als **integrale Verteilungsfunktion** bezeichnet werden soll. Sie entsteht durch Integration der Gleichung (8) vom Polymerisationsgrad 0 bis P.

$$\int_0^P P dn = \int_0^P P h(P) dP. \tag{9}$$

Wie aus Gleichung (8) hervorgeht, ist:

$$\int_0^\infty P h(P) dP = 1. \tag{10}$$

Die Funktion (9) kann man folgendermassen veranschaulichen: Ordnet man sämtliche Moleküle eines Gemisches ihrer Grösse nach, so gibt die Funktion (9) darüber Auskunft, wie gross die Masse in Gramm aller Moleküle vom Polymerisationsgrad 0 bis P in Abhängigkeit von P ist. Da bei allen Fraktioniermethoden eine solche „Anordnung" der Moleküle hergestellt wird, ist es diese Funktion, die in engster Beziehung zu den experimentellen Grössen steht.

b) Viscosimetrisches Molekulargewicht und mittleres Molekulargewicht.

Wie bereits erwähnt, sind die nach verschiedenen Methoden gemessenen durchschnittlichen Molekulargewichte eines Gemisches von Polymerhomologen nicht übereinstimmend. Im folgenden soll die Beziehung zwischen dem oben charakterisierten mittleren Molekulargewicht und dem durch Viscositätsmessung erhaltenen Durchschnittswert untersucht werden.

Nach H. Staudinger (loc. cit.) ist die spezifische Viscosität η_{sp} einer Lösung eines hochmolekularen Stoffes dessen Konzentration c (in Gramm/Litern) und dem Polymerisationsgrad proportional[1]):

$$\eta_{sp} = k_m c P. \tag{11a}$$

[1]) Gleichung (11a) geht aus der sonst benutzten Form $\eta_{sp}/c_{gm} = k_m M$ (worin $c_{gm} = c/M'$ die Konzentration in Grundmolen pro Liter bedeutet) durch Division mit M' hervor.

Der aus der Viscosität errechnete Polymerisationsgrad ist also:

$$P = \eta_{sp}/k_m c. \tag{11b}$$

Ist die Substanz nicht einheitlich, so bekommen wir, wenn wir die Konstante k_m kennen, mit Hilfe einer Viscositätsmessung einen Durchschnittswert, den wir als viscosimetrischen Polymerisationsgrad bezeichnen wollen:

$$P_\eta = \eta_{sp}/k_m c. \tag{12}$$

Dieser viscosimetrische Polymerisationsgrad hängt in folgender Weise von der Funktion $h(P)$ ab. Betrachten wir zunächst die Viscositätserhöhung $d\eta_{sp}$, die der Polymerisationsgrad P hervorruft. Dessen Konzentration ist nach Gleichung (8):

$$dc = cP\,dn = cP\,h(P)\,dP,$$

also ist nach Gleichung (11):

$$d\eta_{sp} = k_m P\,dc = k_m c P^2 h(P)\,dP. \tag{13}$$

Die spezifische Viscosität der Lösung des gesamten Gemisches erhalten wir durch Integration der Gleichung (13) über alle Polymerisationsgrade:

$$\eta_{sp} = k_m c \int_0^\infty P^2 h(P)\,dP.$$

Aus dieser gemessenen Viscosität rechnen wir nach Gleichung (12) den viscosimetrischen Polymerisationsgrad aus; dabei finden wir:

$$P_\eta = \int_0^\infty P^2 h(P)\,dP. \tag{14}$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck für P_η mit dem $\bar{P}$ aus Gleichung (7), so sehen wir, dass der Unterschied sehr gross ist. Wie W. KERN (loc. cit.) bewiesen hat, ist in Gemischen immer der viscosimetrische Polymerisationsgrad höher als der mittlere. Das Verhältnis des viscosimetrischen zum mittleren Polymerisationsgrad ist nach den Gleichungen (7) und (14):

$$P_\eta/\bar{P} = \int_0^\infty P^2 h(P)\,dP \int_0^\infty h(P)\,dP. \tag{15}$$

Die Gleichung (15) lässt sich nach zwei Richtungen auswerten. Einmal kann man, wie sogleich gezeigt wird, mit ihrer Hilfe durch Viscositätsmessungen in Gemischen die k_m-Konstante der molekular einheitlichen, hochpolymeren Substanz bestimmen, die wegen der Untrennbarkeit dieser Gemische unmittelbar gar nicht zugänglich ist. Zweitens gibt uns die Abweichung des empirisch für ein Gemisch

ermittelten k_m-Wertes von dem Wert für die einheitliche Substanz ein Mass an die Hand, um den Grad der Uneinheitlichkeit des Gemisches zu bestimmen[1]).

Wie nämlich aus Gleichung (11) hervorgeht, ist k_m die Konstante der einheitlichen Substanz. Wir könnten sie unmittelbar aus der Gleichung:

$$k_m = \eta_{sp}/c P_\eta \tag{16}$$

ermitteln, wenn wir auf einem von der Viscositätsmessung unabhängigen Wege P_η bestimmt hätten. Bestimmen wir aber die Konstante durch Vergleich einer osmotischen mit einer viscosimetrischen Messung, so bekommen wir nicht den richtigen Wert, sondern einen höheren, nämlich:

$$K_m = \eta_{sp}/c \bar{P}. \tag{17}$$

Die Konstante für den einheitlichen Stoff ist also nach Gleichung (16) und (17):

$$k_m = K_m \bar{P}/P_\eta, \tag{18a}$$

und weiter nach Gleichung (15):

$$k_m = \frac{K_m}{\int\limits_0^\infty P^2 h(P) dP \int\limits_0^\infty h(P) dP}. \tag{18b}$$

Kennen wir die Verteilungsfunktion h, so ist es also möglich, durch eine Viscositätsmessung in einem Gemisch die k_m-Konstante einer einheitlichen Substanz zu bestimmen, ohne dass wir diese herstellen müssen.

II. Experimentelle Untersuchung einiger hochpolymerer Gemische.

a) Eine Polystyrol-Fraktion (nach Versuchen von Signer und Gross[2]).

Die drei oben besprochenen Verteilungsfunktionen (2), (8) und (9) lassen sich in besonders übersichtlicher Weise an Hand eines Versuches von Signer und Gross mit der Svedbergschen Ultrazentrifuge an einer Polystyrolfraktion erläutern. Im folgenden wird mit Hilfe der von diesen Autoren angegebenen Versuchsergebnisse die Funktion h für diese Fraktion abgeleitet, sowie das Verhältnis des viscosimetrischen zum mittleren Polymerisationsgrad.

Um das Verständnis des folgenden zu erleichtern, sei die Ultrazentrifugenmethode, die Signer und Gross im Anschluss an H. Rinde[3]) benutzten, kurz beschrieben. Ihr Prinzip ist folgendes:

[1]) Über die Anwendbarkeit des Staudingerschen Viscositätsgesetzes auf Stoffe mit sehr hohen Molekulargewichten vgl. Staudinger, H. und Schulz, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320. [2]) Signer, R. und Gross, H. loc. cit. [3]) Rinde, H., The Distribution of the Sizes of Particles in Gold Sols. Diss. Upsala 1928.

Unterwirft man eine Lösung einem starken Zentrifugalfeld, so werden die Moleküle in eine konstante Bewegung in Richtung des Feldes versetzt. Sind alle gelösten Moleküle von gleicher Grösse, und ist die durch das Feld veranlasste Bewegung schnell verglichen mit der Diffusionsbewegung, so bildet sich zwischen den abwandernden Molekülen und dem zurückbleibenden reinen Lösungsmittel eine scharfe Grenze aus, an der sprunghaft die Konzentration vom Wert 0 bis zu der Konzentration c ansteigt. Diese Grenze bewegt sich mit einer von der Stärke des Feldes und der Grösse der Moleküle abhängigen Geschwindigkeit vorwärts. Befinden sich in der Lösung Moleküle verschiedener Grösse, so bildet jede Molekülart ihre eigene Grenze aus; statt einer scharfen Grenzlinie haben wir jetzt eine Grenzzone, in der kontinuierlich die Konzentration von 0 bis c ansteigt.

Tragen wir jetzt die Konzentration als Funktion der Entfernung x vom Rotationszentrum auf, so bekommen wir eine Kurve, die durch eine Masstabveränderung unmittelbar in die integrale Verteilungsfunktion übergeht, denn jeder Entfernung x entspricht ein bestimmter Polymerisationsgrad P und jeder Konzentration ein bestimmter Gewichtsanteil (nämlich der Anteil der Polymerisationsgrade 0 bis P) am ursprünglichen Gemisch. Differenzieren wir diese Funktion nach x, so erhalten wir (nach Berücksichtigung der entsprechenden Masstabveränderung) die Massen-Verteilungsfunktion. In der Arbeit von Signer und Gross kommt dieses in den Fig. 1 A bis 1 C deutlich zum Ausdruck.

In den beiden ersten Spalten der Tabelle 1 sind die Daten für die integrale Verteilungsfunktion nach den Daten der Tabelle in der Arbeit von Signer und Gross zusammengestellt. Die Funktion ist in der Fig. 1 A als Kurve I graphisch aufgetragen.

Durch Differentiation dieser Funktion nach P gewinnen wir unmittelbar die Massen-Verteilungsfunktion (8), deren Daten in der 3. und 4. Spalte der Tabelle 1 angegeben sind[1]), und die in der Fig. 1 A als Kurve II eingetragen ist. Man erkennt, dass diese ein Maximum hat, das etwas asymmetrisch in Richtung kleinerer Polymerisationsgrade verschoben ist. Man kann aus der Figur entnehmen, dass in

[1]) Wären in der dritten Spalte sämtliche Polymerisationsgrade von 240 bis 1490 eingetragen, so würde die Summe sämtlicher entsprechenden Werte in der vierten Spalte 1 und in der fünften Spalte den reziproken mittleren Polymerisationsgrad ergeben.

Tabelle 1. Verteilung in einer Polystyrolfraktion.

Integrale Verteilungsfunktion		Massenverteilungsfunktion		Häufigkeitsverteilungsfunktion
P	$\int_0^P P\,dn$	P_{mittel}	$P\,dn/dP$	dn/dP
240	0	288	$0·21 \cdot 10^{-4}$	$0·07 \cdot 10^{-6}$
336	0·002	384	$1·77 \cdot 10^{-4}$	$0·46 \cdot 10^{-6}$
432	0·019	480	$3·75 \cdot 10^{-4}$	$0·78 \cdot 10^{-6}$
528	0·055	576	$8·75 \cdot 10^{-4}$	$1·52 \cdot 10^{-6}$
624	0·139	672	$20·9 \cdot 10^{-4}$	$3·1 \cdot 10^{-6}$
720	0·339	768	$24·9 \cdot 10^{-4}$	$3·25 \cdot 10^{-6}$
816	0·577	864	$21·0 \cdot 10^{-4}$	$2·45 \cdot 10^{-6}$
912	0·779	960	$10·9 \cdot 10^{-4}$	$1·13 \cdot 10^{-6}$
1010	0·883	1056	$6·25 \cdot 10^{-4}$	$0·59 \cdot 10^{-6}$
1104	0·943	1152	$3·43 \cdot 10^{-4}$	$0·30 \cdot 10^{-6}$
1200	0·976	1248	$1·77 \cdot 10^{-4}$	$0·14 \cdot 10^{-6}$
1296	0·993	1344	$0·52 \cdot 10^{-4}$	$0·04 \cdot 10^{-6}$
1393	0·998	1440	$0·21 \cdot 10^{-4}$	$0·015 \cdot 10^{-6}$
1490	1·000			

1 g der Substanz etwa $2·5 \cdot 10^{-3}$ g vom am stärksten vertretenen Polymerisationsgrad 770, dagegen nur etwa $2 \cdot 10^{-4}$ g vom Polymerisationsgrad 385 enthalten sind.

Dividieren wir jeden einzelnen Wert dieser Funktion durch den dazugehörigen Polymerisationsgrad (Spalte 5 der Tabelle 1), so erhalten wir die Häufigkeits-Verteilungsfunktion h, die in Fig. 1 B graphisch aufgetragen ist. Es handelt sich wieder um eine Maximumfunktion, die, wie man sieht, in diesem Falle fast symmetrisch ist und eine ziemliche Ähnlichkeit mit einer Gaussschen Fehlerkurve hat. Der Funktionsverlauf wird recht gut durch die Gleichung:

$$h(P) = \frac{dn}{dP} = \frac{q}{P_{\max}} e^{-\pi q^2 (P - P_{\max})^2} \tag{19}$$

wiedergegeben[1]), wobei der Faktor vor e gleich dem Maximalwert der Funktion ($h_{\max}$) ist, und $P_{\max}$ der dazugehörige Polymerisationsgrad, also

$$q = P_{\max} \cdot h_{\max} \tag{20}$$

ist. Da, wie aus der Figur ersichtlich, $h_{\max} = 3·25 \cdot 10^{-6}$ und $P_{\max} = 750$ ist, ist also $q = 2·44 \cdot 10^{-3}$. Diese Werte sind in Gleichung (19) eingesetzt und daraus die gestrichelte Kurve in Fig. 1 B berechnet. Die Übereinstimmung zwischen der experimentellen Kurve und der berechneten ist, wie man sieht, befriedigend.

[1]) W. D. Lansing und E. O. Kraemer diskutieren in ihrer Arbeit (loc. cit.) eine ähnliche Funktion und nehmen von ihr an, dass sie allgemein für Gemische anwendbar sei. Wie sich aus unseren Versuchen ergibt, kann man aber nicht alle vorkommenden Verteilungstypen durch eine gemeinsame Funktion darstellen.

Den mittleren Polymerisationsgrad von Gemischen, deren Verteilung Gleichung (19) gehorcht, erhält man durch Einsetzen von (19) in (7):

$$\bar{P} = \frac{P_{\max}}{q \int\limits_0^\infty e^{-\pi q^2 (P - P_{\max})^2} \, d P} = P_{\max}. \tag{21}$$

Der häufigste Polymerisationsgrad ist also gleichzeitig der mittlere Polymerisationsgrad.

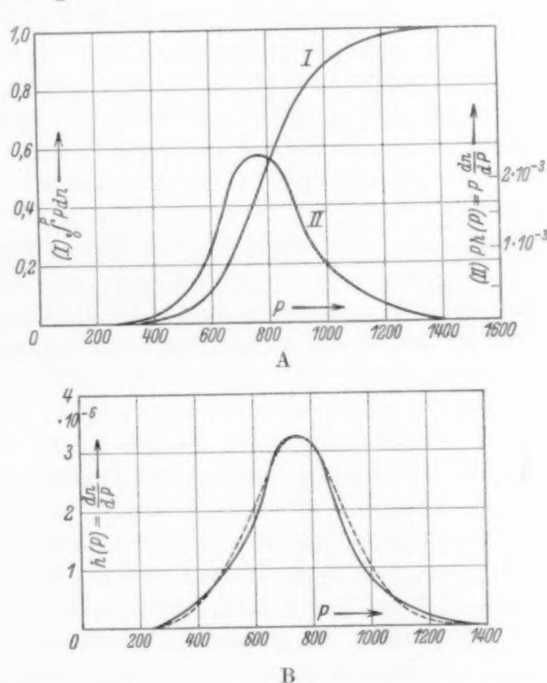


Fig. 1. Verteilung in einer Fraktion von Polystyrol (nach Versuchen von SIGNER und GROSS).

Fig. 1 A, Kurve *I*: Integrale Verteilungsfunktion. Kurve *II*: Massen-Verteilungsfunktion. Fig. 1 B: Häufigkeits-Verteilungsfunktion. ——— empirisch. ----- nach Gleichung (19) berechnet.

Durch Einsetzen der Gleichung (19) in (15) erhalten wir das Verhältnis des viscosimetrischen zum mittleren Polymerisationsgrad:

$$\frac{P_\eta}{\bar{P}} = \frac{q^2}{P_{\max}^2} \int\limits_0^\infty P^2 e^{-\pi q^2 (P - P_{\max})^2} d P \int\limits_0^\infty e^{-\pi q^2 (P - P_{\max})^2} d P,$$

$$\frac{P_\eta}{\bar{P}} = 1 + \frac{1}{4 \pi P_{\max}^2} + \frac{1}{\pi q P_{\max}}. \tag{22}$$

Den zweiten Summanden der Gleichung (22) können wir vernachlässigen (bei $P_{max} = 10$ macht er nur 0·08 % aus). Die Abweichung des viscosimetrischen vom mittleren Polymerisationsgrad in Prozenten des letzteren ist also $100/\pi q P_{max}$. Setzen wir die oben gefundenen Werte hierin ein, so ergibt sich, dass für die hier untersuchte Fraktion der viscosimetrische Polymerisationsgrad 17 % höher als der mittlere ist.

Da k_m in Gleichung (22) nicht enthalten ist, ist der Quotient P_η/P unabhängig von einem speziellen k_m-Wert und einer bestimmten Substanz. Die Abweichung des viscosimetrischen vom mittleren Polymerisationsgrad ist also für jedes k_m (falls nur Gleichung (11) gültig ist) und für jedes Gemisch, dessen Verteilung Gleichung (19) beschreibt, nur abhängig von dem Produkt qP_{max}. Je weniger einheitlich eine Fraktion ist, d. h. je kleiner qP_{max} ist, um so grösser ist die Abweichung[1].

Bei der praktischen Anwendung des Viscositätsgesetzes (11) zur Bestimmung von Molekulargewichten ist nun noch folgendes zu berücksichtigen: Die für die hier untersuchte Fraktion gefundene Abweichung des P_η vom P, die 17 % beträgt, ist unter der Voraussetzung berechnet, dass der bei der Bestimmung von P_η benutzte k_m-Wert die Konstante für den einheitlichen Stoff ist. Die praktisch verwendeten k_m-Konstanten sind nun in der Regel wegen deren schwerer Herstellbarkeit nicht an den molekular einheitlichen Stoffen bestimmt, sondern bereits an Gemischen durch Vergleich viscosimetrischer und osmotischer Messungen[2]). Es sind also im Sinne des in Abschnitt Ib gesagten k_m-Konstanten, die den in Gleichung (22) berechneten Fehler bereits ausschalten. Arbeitet man mit einigermassen gut vereinheitlichten Fraktionen, so werden die Fehler, die durch wechselnde Uneinheitlichkeit verschiedener Fraktionen entstehen, im allgemeinen weniger betragen als diese oben gefundenen 17 % (schätzungsweise 5 bis 10 %), da es leichter ist, zwei Fraktionen einander ähnlich zu gestalten, als eine Fraktion und eine einheitliche Substanz. Die viscosimetrische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung wird daher durch Schwankungen der molekularen Uneinheitlichkeit nicht wesentlich beeinträchtigt.

[1]) Man könnte den Ausdruck $1/qP_{max} = \alpha$ als Streuungsfaktor bezeichnen. Dann ist die Abweichung des viscosimetrischen vom mittleren Polymerisationsgrad $100\,\alpha/\pi$ %. [2]) STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320.

Dagegen können, wie früher[1]) gezeigt wurde, grössere Fehler dadurch entstehen, dass die Moleküle der synthetischen Hochmolekularen verzweigt sind. Dies äussert sich darin, dass Polystyrole, die bei verschiedener Temperatur hergestellt sind, verschiedene k_m-Konstanten haben. Die k_m-Konstante ändert sich nicht mit der Grösse der Moleküle, wohl aber mit ihrem Verzweigungsgrad. Man muss also beim Arbeiten mit diesen Stoffen darauf achten, dass man die richtige k_m-Konstante benutzt.

b) Ein Polymerisat (Polyisobutylen).

In einer früheren Arbeit[2]) ist gezeigt worden, wie man durch fraktionierte Fällung die Verteilungsfunktion eines hochmolekularen Gemisches ermitteln kann. Voraussetzungen für das Gelingen des Verfahrens sind: 1. dass man sämtliche Fraktionen in ganz gleichartiger Weise herstellt, 2. dass die Mengen benachbarter Fraktionen nicht zu sehr voneinander abweichen, 3. dass man die Fällung sehr langsam vornimmt, damit möglichst wenig „falsche" Moleküle mitgerissen werden. Das letztere ist am besten dann zu erreichen, wenn bei der Fällung keine feste, sondern eine flüssige Phase neu entsteht, da diese leichter zu kleine Moleküle, die zunächst mitgerissen werden, an die Restphase wieder abgeben kann. Beachtet man diese Vorschriften, so kann man einen recht guten Überblick über die Zusammensetzung eines Gemisches bekommen, wie die Untersuchung der folgenden beiden Systeme zeigt.

Bei der Fraktionierung bekommt man nicht wie bei der Ultrazentrifugierung die integrale Verteilungsfunktion unmittelbar, sondern auf dem Wege über die Fraktionierkurve. Diese wird, wie a. a. O.[2]) beschrieben, erhalten, indem man die einzelnen Fraktionen in einem Koordinatensystem, das deren Massenanteile in 1 g Ausgangssubstanz als Funktion ihres mittleren Polymerisationsgrades darstellt, treppenförmig aneinanderreiht (siehe Fig. 2 A und die Tabelle der früheren Arbeit[2])). Zieht man durch diese Treppenkurve eine zusammenhängende Linie derart, dass diese möglichst durch die Mitten der senkrechten Abschnitte geht[3]), so gibt diese mit um so grösserer Annäherung die integrale Verteilungsfunktion, in je mehr Fraktionen man das Gemisch zerlegt hat (Fig. 2 A, Kurve I).

Durch Differentiation dieser Funktion nach P, die hier auf graphischem Wege vorgenommen wurde, bekommt man wieder die Massen-Verteilungsfunktion (Kurve II). Diese hat, wie in der vorher

[1]) Staudinger, H. und Schulz, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2331. [2]) Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 390. [3]) Denn dem mittleren Polymerisationsgrad einer Fraktion entspricht in der Integralkurve die halbe Menge der Fraktion, wenn dieser in der Mitte der Fraktion liegt.

behandelten Fraktion, ein Maximum, jedoch ist dieses viel weiter nach den kleinen Polymerisationsgraden verschoben. Ferner sind in dieser Substanz auch sehr kleine Moleküle noch in merklicher Menge vorhanden, sie hat also einen sehr grossen Streubereich. Das geht

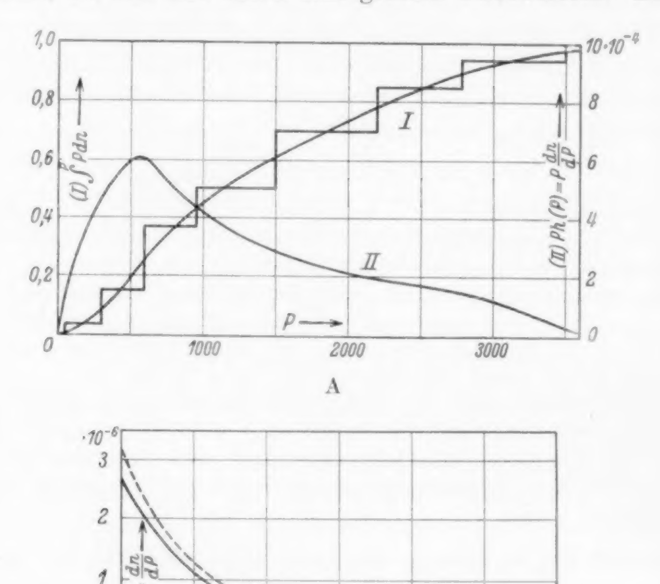


Fig. 2. Verteilung in einem unfraktionierten Polyisobutylen.
Fig. 2 A, Kurve *I*: Fraktionierkurve und integrale Verteilungsfunktion. Kurve *II*: Massen-Verteilungsfunktion. Fig. 2 B: Häufigkeits-Verteilungsfunktion.
——— empirisch. ----- nach Gleichung (23) berechnet.

noch deutlicher aus der Fig. 2 B hervor, in der die Häufigkeits-Verteilungsfunktion aufgezeichnet ist. Man sieht aus ihr, dass gerade die kleinsten Moleküle am häufigsten sind.

Wie schon früher auseinandergesetzt[1]), gehorcht die Häufigkeits-Verteilungsfunktion dieses Polymerisates der Gleichung:

$$\frac{dn}{dP} = h(P) = \alpha^P \ln^2 \alpha. \qquad (23)$$

[1]) Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379. Hier ist auch gezeigt, dass dieser Verteilungstyp dann auftritt, wenn hochpolymere Moleküle durch eine Kettenreaktion entstehen.

Die Massen-Verteilungsfunktion ist:

$$P h(P) = P \alpha^P \ln^2 \alpha. \tag{25}$$

Den Wert für α kann man (wie loc. cit. gezeigt) aus dem Maximum der Massen-Verteilungsfunktion entnehmen. Ist P_{Max} der Polymerisationsgrad des Massenmaximums, so ist

$$\alpha = 1 - 1/P_{\text{Max}}. \tag{26}$$

In unserem Falle ist $P_{\text{Max}} = 550$, also $\alpha = 0{\cdot}9982$. In der Fig. 2 B ist die gestrichelte Kurve mit diesem Wert für α nach Gleichung (23) berechnet. Man sieht, dass die Verteilung damit recht gut erfasst wird.

Der mittlere Polymerisationsgrad ist nach den Gleichungen (7), (23) und (26):

$$\bar{P} = \frac{1}{\ln^2 \alpha \int\limits_0^\infty \alpha^P \, d\,P} = -\frac{1}{\ln \alpha} = P_{\text{Max}}, \tag{27}$$ [1]

er ist also gleich dem Polymerisationsgrad des Massenmaximums.

Das Verhältnis des viscosimetrischen zum mittleren Polymerisationsgrad ist:

$$P_\eta / \bar{P} = \ln^3 \alpha \int\limits_0^\infty P^2 \alpha^P \, d\,P \int\limits_0^\infty \alpha^P \, d\,P = 2. \tag{28}$$

In diesem Falle bekommt man durch Viscositätsmessung also den doppelten mittleren Polymerisationsgrad. Dieses Verhältnis ist unabhängig von dem speziellen Parameter α der Funktion.

c) Eine hochmolekulare Nitrocellulose.

Da Nitrocellulosen bereits mehrmals durch Fällung in Fraktionen mit voneinander abweichenden Eigenschaften zerlegt worden sind[2]), ist es bekannt, dass sie keine einheitlichen Produkte sind. Jedoch ist es nicht möglich, auf Grund dieser Versuche eine Verteilungsfunktion zu ermitteln. Im folgenden wird das Resultat einer Fraktionierung beschrieben, die sehr sorgfältig nach der oben beschriebenen Methode vorgenommen wurde. Die Fällung wurde ausgeführt, indem einer einprozentigen Lösung in Aceton bei 27° so viel Wasser zugesetzt wurde, dass eben eine leichte Trübung auftrat. Darauf wurde das Gefäss in einen Thermostaten mit 27° gestellt und während 1 bis 2 Tagen sich selbst überlassen. In dieser Zeit bildete sich eine neue flüssige Phase, die sich sehr langsam absetzte, und von der dann dekantiert wurde. Ebenso wurde die zweite, dritte usw. Fraktion hergestellt. Während beim Polyisobutylen jede Fraktion zweimal gefällt wurde, geschah dies hier nur je einmal, um zu vermeiden, dass die Restlösung zu sehr verdünnt wurde. Die Molekulargewichte wurden viscosimetrisch bestimmt, nachdem

[1]) Da α dicht unter 1 liegt, ergibt sich $\ln \alpha = 1 - \alpha$; siehe auch die frühere Arbeit. [2]) Ducleaux und Wollmann, Bull. Soc. chim. France [4] **27** (1920) 414. Kumichel, W., Kolloid-Beih. **26** (1928) 161.

zuerst durch Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Messung die k_m-Konstante der Fraktionen zu $9{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ bestimmt worden war[1]).

Tabelle 2. Fraktionierung einer Nitrocellulose ($P = 650$).

Fraktion	P_{mittel}	%	Summe
I	etwa 360	2·0	0·02
II	536	13·7	0·157
III	708	35·8	0·515
IV	870	32·4	0·839
V	1260	16·1	1·000

Die so erhaltenen Fraktionen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. In der Fig. 3A sind die Fraktionierkurve, die integrale Verteilungsfunktion und die Massen-Verteilungsfunktion aufgetragen, Fig. 3 B zeigt die Häufigkeits-Verteilungsfunktion. Beim Vergleich der Fig. 2 und 3 sieht man auf den ersten Blick, dass wir hier einen Verteilungstyp vor uns haben, der von dem des synthetischen Produktes vollkommen verschieden ist. Man muss hieraus den Schluss ziehen, dass in den Pflanzen die Cellulose auf Grund eines ganz anderen Vorganges entsteht, als unsere synthetischen Hochmolekularen. Zwar ist die untersuchte Nitrocellulose ein bereits abgebautes Produkt, das nicht mehr genau die Zusammensetzung einer nativen Cellulose haben kann. Jedoch lässt sich mit Sicherheit aussagen, dass die ursprüngliche Cellulose, aus der die untersuchte durch Abbau und Nitrierung entstanden ist, eine Verteilung hatte, die von der eines synthetischen Polymerisates völlig abweicht; sonst hätten wir in unserem Präparat grössere Mengen kleinerer Moleküle gefunden. Dagegen ist es gut denkbar, dass beim Abbau eines molekular einheitlichen, höhermolekularen Stoffes der vorliegende Verteilungstypus entstehen kann.

Wie man sieht, besteht eine gewisse Ähnlichkeit zwischen dieser Verteilung und der der im Abschnitt IIa behandelten Polystyrolfraktion, woraus man allerdings nicht auf eine innere Verwandtschaft schliessen darf. Die Annäherung durch die Gleichung:

$$h(P) = \frac{q}{P_{\max}} e^{-\pi q^2 (P - P_{\max})^2} \tag{19}$$

mit $P_{\max} = 700$ und $q = 2{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$ ist allerdings nicht so gut wie bei der oben besprochenen Fraktion, wie man aus der Abweichung der gestrichelten von der ausgezogenen Kurve in Fig. 3 B ersieht. Be-

[1]) Vgl. STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2327 (Tabelle 4).

sonders im Bereich höherer Polymerisationsgrade bleibt ein Anteil übrig, der von der Funktion (19) nicht erfasst wird. Jedoch kann man diese als erste Annäherung gelten lassen.

Der mittlere Polymerisationsgrad ist auch in diesem Falle gleich dem häufigsten, wie aus Gleichung (21) hervorgeht und wie sich auch experimentell ergibt. Der osmotisch bestimmte mittlere Polymerisa-

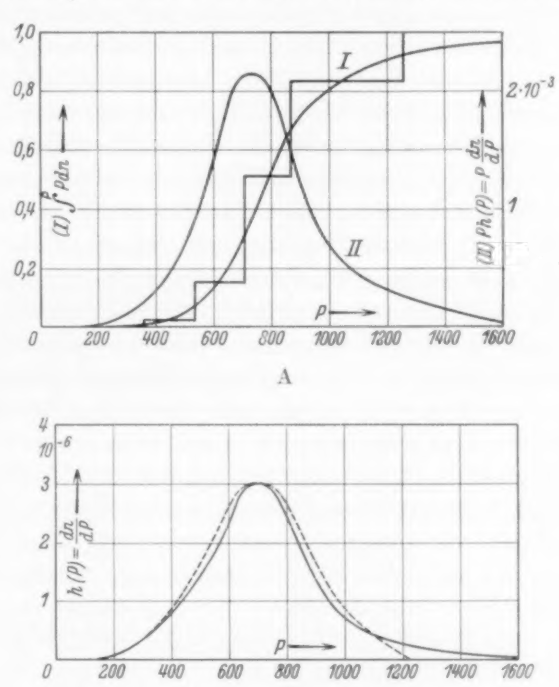


Fig. 3. Verteilung in einer Nitrocellulose.
Fig. 3A, Kurve *I*: Fraktionierkurve und integrale Verteilungsfunktion. Kurve *II*: Massen-Verteilungsfunktion. Fig. 3B: Häufigkeits-Verteilungsfunktion.
——— empirisch. - - - - - nach Gleichung (19) berechnet.

tionsgrad ist nämlich 650, der aus dem Maximum der Häufigkeits-Verteilung bestimmte ist 700. Das Verhältnis $P_\eta/\bar{P}$ ist nach Gleichung (22) und den oben angegebenen Werten 1·22. Da aber ein zwar nicht grosser, aber viscosimetrisch sehr wirksamer Anteil ($P = 1100$ bis 1700) durch Gleichung (19) nicht erfasst wird (siehe Fig. 3 B), wird man diesen Wert noch um 5 bis 6% erhöhen müssen, so dass für unseren Fall etwa $P_\eta/\bar{P} = 1·3$ herauskommt.

Wie in einer früheren Arbeit[1]) ausgeführt wurde, ist durch Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Messungen an dem hier untersuchten Präparat festgestellt worden, dass dessen k_m-Konstante gleich $11{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$ ist. Hieraus ergibt sich für die Konstante der einheitlichen Substanz nach Gleichung (18a) und dem oben gefundenen Wert für P_{η}/P: $k_m = 9 \cdot 10^{-4}$. Es ist nun interessant, diesen Wert mit den an einheitlichen niedermolekularen Stoffen derselben polymerhomologen Reihe, oder einer ähnlichen, gefundenen k_m-Konstanten zu vergleichen, da man auf diese Weise den Bereich abstecken kann, innerhalb dessen die STAUDINGERsche Beziehung exakt gültig ist. Wir können zwei früher ermittelte Messreihen für diesen Zweck verwenden. Von H. STAUDINGER und O. E. LEUPOLD[2]) wurde gefunden, dass die k_m-Konstante niedermolekularer einheitlicher Oligosaccharide etwa 10^{-3} ist. Dieser Wert ist, wie aus der Tabelle und der Figur dieser Arbeit hervorgeht, wahrscheinlich etwas zu hoch, da die k_m-Werte bis zum Polymerisationsgrad 5 noch abfallen und erst bei etwas höheren Polymerisationsgraden konstant werden dürften. Man kann annehmen, dass dieser konstante Endwert zwischen 8 und $9 \cdot 10^{-4}$ liegt, in Übereinstimmung mit dem oben für die 100mal höhermolekulare Nitrocellulose gefundenen Wert.

Kettenmoleküle, die sich aus Kohlenwasserstoff-Sechsringen zusammensetzen, haben, wie aus Messungen von H. STAUDINGER und A. STEINHOFER[3]) an niedermolekularen einheitlichen Cyclohexylderivaten hervorgeht, eine k_m-Konstante von $7{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$. Neuere Messungen ergaben, dass der Wert der Konstanten in Metakresol $9 \cdot 10^{-4}$ ist. Wir finden hier also wieder den gleichen Wert wie bei den hochmolekularen Cellulosederivaten. Diese gute Übereinstimmung zeigt, dass das STAUDINGERsche Viscositätsgesetz für die Cellulose und für Stoffe mit ähnlichem Bau vom Polymerisationsgrad 10 bis 1000 innerhalb weniger Prozente gültig ist.

III. Bedeutung der Verteilungsfunktionen.

Im vorangehenden glaube ich gezeigt zu haben, dass die Bestimmung der Verteilungsfunktionen hochmolekularer Stoffe in zwei Hinsichten aufschlussreich ist: Einmal ist es hierdurch möglich, die Abhängigkeit der durch die Molekülgrösse bedingten Eigenschaften

---

[1]) STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2327.
[2]) STAUDINGER, H. und LEUPOLD, O. E., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 479.
[3]) STAUDINGER, H. und STEINHOFER, A., Liebigs Ann. Chem. **517** (1935) 57.

von der Uneinheitlichkeit der Stoffe zu berechnen. Dies ist am Beispiel der Viscosität der Lösungen Hochmolekularer durchgeführt worden.

Andererseits ist es möglich, aus der Verteilungsfunktion Rückschlüsse auf die Entstehung eines hochmolekularen Stoffes zu ziehen. Die drei hier untersuchten Stoffe, die auf grundsätzlich verschiedene Art entstanden sind (Fraktionierung, Polymerisation, Abbau), zeigen deutlich verschiedene Funktionstypen[1]). Man kann annehmen, dass jeder Entstehungsart eines hochmolekularen Stoffes ein bestimmter Funktionstypus zugeordnet ist, so dass man durch Bestimmung des letzteren Aufschluss über die Entstehungsart bekommt. Aus den Zahlenkonstanten der Verteilungsfunktion (z. B. dem q im Abschnitt IIa, dem α im Abschnitt IIb) kann man dann noch Aussagen über die speziellen Bedingungen, die bei der Entstehung des Stoffes vorlagen, machen. So kann man, wie a. a. O.[2]) gezeigt wurde, bei einem Polymerisat aus dem Zahlenwert von α das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Abbruch- zur Polymerisationsreaktion berechnen. Vielleicht wird es auch möglich sein, dadurch, dass man die Verteilungsfunktionen einer Reihe in zunehmendem Mass abgebauter Cellulosen (bzw. ihrer Derivate) bestimmt, die Verteilung in der nativen Cellulose, aus der sie hervorgegangen sind, zu ermitteln. Dieses scheint mir der aussichtsreichste Weg zur Entscheidung der Frage zu sein, ob die native Cellulose einheitlich ist, da man letztere bisher nicht ohne chemischen Eingriff in Lösung bringen konnte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich verbindlichst für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, das die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

[1]) Für die Polystyrolfraktion und die Nitrocellulose wurde in dieser Untersuchung zur Berechnung der Eigenschaften zwar die gleiche Funktion zugrundegelegt, jedoch wird man bei einer tiefergehenden Analyse die zwar quantitativ nicht grossen, aber charakteristischen Unterschiede berücksichtigen müssen.

[2]) SCHULZ, G. V., loc. cit.

Untersuchungen über die Niederschlagsstrukturen. II.

Der Einfluss von Mg-, Zn-, Ni-, Cu-, Mn- und Cd-Ionen auf die Peptisierbarkeit von Sekundärteilchen der $BaSO_4$-Fällungen.

Von

Božo Težak.

(Eingegangen am 20. 1. 36.)

Für die Untersuchung der Eigenschaften der Niederschlagsstrukturen von $BaSO_4$-Fällungen wurde die fraktionierte Peptisation benutzt. Die Niederschläge, die unter sonst gleichen Bedingungen gewonnen wurden, zeigen eine ausgesprochene Abhängigkeit der Peptisierbarkeit vom Kation der Sulfatkomponente. Es wurde festgestellt, dass die Reihenfolge der Peptisierbarkeit von $BaSO_4$-Fällungen aus mittleren Konzentrationen der Reaktionskomponenten mit der Ionenreihe: $Mg^{\cdot\cdot} > Zn^{\cdot\cdot} > Ni^{\cdot\cdot} > Cu^{\cdot\cdot} > Mn^{\cdot\cdot} > Cd^{\cdot\cdot}$ übereinstimmt. Es wurde die Änderung der beobachteten Reihenfolgen bei verschiedenen Peptisationsfraktionen, sowie die möglichen Ursachen der Peptisation, diskutiert.

Im ersten Teil dieser Untersuchungsreihe[1]) wurde gezeigt, dass auch die an der Fällungsreaktion nicht direkt beteiligten Ionen einen Einfluss auf gewisse Eigenschaften des Niederschlags in sehr ausgeprägter Weise ausüben. So z. B. zeigen die $BaSO_4$-Fällungen verschiedene Peptisierbarkeit, je nachdem die Reaktionskomponenten Na_2SO_4- oder K_2SO_4-Lösungen waren. Es ist eine alte Erfahrung, dass die K_2SO_4 mehr als Na_2SO_4 von $BaSO_4$ okkludiert wird. Diese Tatsache kann von verschiedener Adsorbierbarkeit der entsprechenden Ionen an den $BaSO_4$-Oberflächen der Primärteilchen, sowie auch von einer kleineren Peptisations- und damit verknüpfter kleinerer Auswaschmöglichkeit der K-Ionen herrühren. Wir haben auch bei zweiwertigen Ionen einige Ergebnisse, welche auf ähnliche Verhältnisse hinweisen. Nach JOHNSTON und ADAMS[2]) ist die Reihenfolge der Okklusion bei $BaSO_4$-Fällungen: $Cd^{\cdot\cdot} > Mn^{\cdot\cdot} > Zn^{\cdot\cdot} = > Cu^{\cdot\cdot} > Ni^{\cdot\cdot} > Mg^{\cdot\cdot}$. Diese Reihe können wir auch für die Adsorbierbarkeit voraussetzen nach dem Satz, dass die Ähnlichkeit (Ionenradius und Deformierbarkeit) der adsorbierten Ionen mit den der kristallaufbauenden eine hervorragende Rolle für die Adsorption spielt[3]). In der Diskussion über das Peptisationsvermögen müssen wir aber die Adsorptionseffekte in engster Beziehung zu den Hydratationsverhältnissen

[1]) TEŽAK, B., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 284. [2]) JOHNSTON, J. und ADAMS, L. H., J. Amer. chem. Soc. **33** (1911) 829. [3]) TEŽAK, B., Kolloid-Z. 59 (1932) 158.

betrachten. Zur Zeit ist es noch unmöglich, aus der Beobachtung der Peptisation in den untersuchten Fällen einen sicheren Schluss über den Zusammenhang zwischen dem Anteile der Adsorption und Hydratation bei der Peptisation in unseren Systemen zu ziehen. Bei der Ionenreihe nämlich, welche in der ersten Mitteilung untersucht worden war, sowie bei den hier untersuchten zweiwertigen Kationen, geht ihre Adsorption auf $BaSO_4$ wahrscheinlich mit der Hydratation antibat. Wir können nur voraussetzen, dass das Peptisationsvermögen von *Mg*-, *Zn*-, *Ni*-, *Cu*-, *Mn*- und *Cd*-Ionen — analog zu den Ergebnissen, welche bei *Li*-, *Na*- und *K*-Ionen gewonnen wurden — mit wachsendem Ionenradius fallen wird.

Die Peptisationsversuche bei zweiwertigen Kationen.

Die Arbeitsweise war die gleiche wie im ersten Teil dieser Arbeit. Untereinander gleiche Volumina von $BaCl_2$- und SO_4''-Lösungen wurden zusammengemischt, und zwar in der Weise, dass die des $BaCl_2$ in einem Guss zu der des SO_4'' unter gleichzeitigem Umrühren zugesetzt wurde. Die Konzentrationen der $BaCl_2$-Lösungen waren immer zweimal so gross als die der Sulfatlösungen. Die gefällte $BaSO_4$-Menge war immer die gleiche. Die Peptisationsfraktionen wurden auf genau dieselbe Weise wie bei Systemen der ersten Mitteilung gewonnen. Tabelle 1 gibt die Übersicht der Ergebnisse.

Tabelle 1.

Reaktionslösungen		Relative Trübungen			Mittlere Teilchenradien in $m\mu$		
		I. Fr.	II. Fr.	III. Fr.	I. Fr.	II. Fr.	III. Fr.
5 cm³ 1·0 n.	5 cm³ 2·0 n.						
$MgSO_4$	$BaCl_2$	10400	5100	1440	140	175	193
$ZnSO_4$	$BaCl_2$	12800	2600	700	156	167	192
$NiSO_4$	$BaCl_2$	11500	2530	575	157	190	193
$CuSO_4$	$BaCl_2$	12800	3230	1060	160	177	203
$MnSO_4$	$BaCl_2$	10960	4440	1280	170	177	168
$CdSO_4$	$BaCl_2$	15100	3330	930	142	172	190
10 cm³ 0·5 n.	10 cm³ 1·0 n.						
$MgSO_4$	$BaCl_2$	9300	7770	2000	157	180	192
$ZnSO_4$	$BaCl_2$	12550	3920	1000	167	197	191
$NiSO_4$	$BaCl_2$	13900	4540	1190	180	192	185
$CuSO_4$	$BaCl_2$	14700	3770	1100	152	173	180
$MnSO_4$	$BaCl_2$	7260	7040	3000	156	182	177
$CdSO_4$	$BaCl_2$	14100	4070	930	140	165	185

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Reaktionslösungen		Relative Lösungen			Mittlere Teilchenradien in $m\mu$		
		I. Fr.	II. Fr.	III. Fr.	I. Fr.	II. Fr.	III. Fr.
25 cm³ 0·2 n.	25 cm³ 0·4 n.						
$MgSO_4$	$BaCl_2$	1440	8600	2870	157	182	190
$ZnSO_4$	$BaCl_2$	1600	4080	1440	192	192	203
$NiSO_4$	$BaCl_2$	1390	3080	1250	190	198	188
$CuSO_4$	$BaCl_2$	3450	5000	2630	185	185	192
$MnSO_4$	$BaCl_2$	522	7040	3260	175	182	177
$CdSO_4$	$BaCl_2$	9400	5600	1230	170	180	192
50 cm³ 0·1 n.	50 cm³ 0·2 n.						
$MgSO_4$	$BaCl_2$	57	570	350	163	177	186
$ZnSO_4$	$BaCl_2$	17	244	162	170	197	198
$NiSO_4$	$BaCl_2$	9·2	208	125	180	192	183
$CuSO_4$	$BaCl_2$	8·5	217	238	157	197	184
$MnSO_4$	$BaCl_2$	7·3	217	194	182	185	180
$CdSO_4$	$BaCl_2$	200	520	88	197	208	217
100 cm³ 0·05 n.	100 cm³ 0·1 n.						
$MgSO_4$	$BaCl_2$	72	263	294	185	197	175
$ZnSO_4$	$BaCl_2$	9·5	178	178	200	192	192
$NiSO_4$	$BaCl_2$	4·5	135	164	186	197	198
$CuSO_4$	$BaCl_2$	15	120	128	173	192	192
$MnSO_4$	$BaCl_2$	6	98	118	180	183	186
$CdSO_4$	$BaCl_2$	5·7	53	17	191	193	207
250 cm³ 0·02 n.	250 cm² 0·04 n.						
$MgSO_4$	$BaCl_2$	14·5	38	29	180	190	193
$ZnSO_4$	$BaCl_2$	2·5	30	30	190	198	198
$NiSO_4$	$BaCl_2$	2·0	38	21	210	207	198
$CuSO_4$	$BaCl_2$	11·2	30	21	182	182	208
$MnSO_4$	$BaCl_2$	3·0	10	6·7	193	195	215
$CdSO_4$	$BaCl_2$	2·2	9·2	4·3	215	203	185
500 cm⁴ 0·01 n.	500 cm³ 0·02 n.						
$MgSO_4$	$BaCl_2$	19·5	31	17·5	185	192	202
$ZnSO_4$	$BaCl_2$	2·7	7·8	5·7	194	214	206
$NiSO_4$	$BaCl_2$	0·5	7·3	5·0	—	213	202
$CuSO_4$	$BaCl_2$	2·3	6·0	3·7	180	218	214
$MnSO_4$	$BaCl_2$	—	1·7	1·0	—	187	212
$CdSO_4$	$BaCl_2$	3·3	4·2	2·6	174	206	202
1000 cm³ 0·005 n.	1000 cm³ 0·01 n.						
$MgSO_4$	$BaCl_2$	7·2	7·0	4·5	193	160	212
$ZnSO_4$	$BaCl_2$	1·8	2·2	1·3	190	210	203
$NiSO_4$	$BaCl_2$	0·4	1·6	1·0	—	180	220
$CuSO_4$	$BaCl_2$	1·0	3·2	2·0	190	190	250
$MnSO_4$	$BaCl_2$	—	1·5	1·2	—	190	202
$CdSO_4$	$BaCl_2$	1·1	1·7	1·0	205	220	220

Die Resultate der Trübungsmessung nach 20 Minuten langem Zentrifugieren der zusammengemischten trüben Lösungen der I. und II. Peptisationsfraktion sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

Reaktionslösungen		Relative Trübungen	Mittl. Teilchenradien in mμ
5 cm³ 1·0 norm.	5 cm³ 2·0 norm.		
$MgSO_4$	$BaCl_2$	56	43
$ZnSO_4$	$BaCl_2$	30	83
$NiSO_4$	$BaCl_2$	34	48
$CuSO_4$	$BaCl_2$	30	30
$CdSO_4$	$BaCl_2$	228	47
10 cm³ 0·5 norm.	10 cm³ 1·0 norm.		
$MgSO_4$	$BaCl_2$	37	47
$ZnSO_4$	$BaCl_2$	18	85
$NiSO_4$	$BaCl_2$	22	70
$CuSO_4$	$BaCl_2$	28	42
$CdSO_4$	$BaCl_2$	250	42
25 cm³ 0·2 norm.	25 cm³ 0·2 norm.		
$MgSO_4$	$BaCl_2$	20	40
$ZnSO_4$	$BaCl_2$	14	117
$NiSO_4$	$BaCl_2$	20	87
$CuSO_4$	$BaCl_2$	11	110
$CdSO_4$	$BaCl_2$	77	55

Diskussion.

Bei direkter Beobachtung der kataphoretischen Bewegung der Teilchen im Ultramikroskop ergibt sich, dass die Ladungen nach der ersten Zentrifugierung positiv sind, während fast alle Teilchen der III. Peptisationsfraktion eine negative Ladung zeigen. Die Teilchenladungen bei der II. Peptisationsfraktion sind in der Mehrzahl noch positiv, doch erweisen sich auch hier schon etwa 30 % der Teilchen als negativ. Diese Befunde erklären uns die Änderung der Reihenfolge der Peptisationseffekte bei unseren Peptisationsfraktionen. Nach den gewonnenen Resultaten haben wir unter unseren Fällungsbedingungen die mit Tabelle 3 gegebenen Reihenfolgen der Peptisationseffekte.

Tabelle 3.

Reaktionslösungen		Peptisationsvermögen		
SO_4''-Lösung	$BaCl_2$-Lösung	I. Fraktion	II. Fraktion	III. Fraktion
5 cm³ 1·0 n.	5 cm³ 2·0 n.	$Cd > Zn > Cu > Ni > Mn > Mg$	$Mg > Mn > Cd > Cu > Zn > Ni$	$Mg > Mn > Cu > Cd > Zn > Ni$
10 „ 0·5 n.	10 „ 1·0 n.	$Cu > Cd > Ni > Zn > Mg > Mn$	$Mg > Mn > Ni > Cd > Zn > Cu$	$Mn > Mg > Ni > Cu > Zn > Cd$
25 „ 0·2 n.	25 „ 0·4 n.	$Cd > Cu > Zn > Mg > Ni > Mn$	$Mg > Mn > Cd > Cu > Zn > Ni$	$Mn > Mg > Cu > Zn > Ni > Cd$
50 „ 0·1 n.	50 „ 0·2 n.	$Cd > Mg > Zn > Ni > Cu > Mn$	$Mg > Cd > Zn > Cu = Mn > Ni$	$Mg > Cu > Mn > Zn > Ni > Cd$
100 „ 0·05 n.	100 „ 0·1 n.	$Mg > Cu > Zn > Mn > Cd > Ni$	$Mg > Zn > Ni > Cu > Mn > Cd$	$Mg > Zn > Ni > Cu > Mn > Cd$
250 „ 0·02 n.	250 „ 0·04 n.	$Mg > Cu > Zn > Mn > Cd > Ni$	$Mg = Ni > Zn = Cu > Mn > Cd$	$Zn > Mg > Ni = Cu > Mn > Cd$
500 „ 0·01 n.	500 „ 0·02 n.	$Mg > Cd > Zn > Cu > Ni$ —	$Mg > Zn > Ni > Cu > Cd > Mn$	$Mg > Zn > Ni > Cu > Cd > Mn$
1000 „ 0·005 n.	1000 „ 0·01 n.	$Mg > Zn > Cd > Cu > Ni$ —	$Mg > Cu > Zn > Cd > Ni > Mn$	$Mg > Cu > Zn > Mn > Cd = Ni$

Bei mittleren Konzentrationen der Reaktionskomponenten (0·05 bis 0·02 norm.) können wir die Reihenfolge: $Mg^{\cdot\cdot} > Zn^{\cdot\cdot} > Ni^{\cdot\cdot} > Cu^{\cdot\cdot} > Mn^{\cdot\cdot} > Cd^{\cdot\cdot}$ feststellen. Bei Systemen aus höheren Konzentrationen muss mit einem direkten Zusammenwirken von *Ba*-Ionen und den entsprechenden Kationen gerechnet werden. So haben wir bei Fällungen aus grösseren Konzentrationen (bis 0·1 norm. Sulfatlösung) in den ersten Fraktionen eine betonte Vergrösserung der Peptisationswirkung des *Ba*-Ions durch das ihm ähnliche *Cd*-Ion. Das ist besonders in den Resultaten der Tabelle 2 bemerkbar. Die Verhältnisse sind nicht einfach, aber auch hier muss man gewisse Gesetzmässigkeiten annehmen. Die Reihenfolgen sind, trotz mässiger Reproduzierbarkeit der einzelnen Trübungswerte, fast immer reproduzierbar.

Es sei hervorgehoben, dass die Reihenfolgen bei gewissen Konzentrationen der Reaktionskomponenten in allen drei Peptisationsfraktionen beinahe übereinstimmen. Das ist besonders der Fall bei mittleren und kleineren Konzentrationen der Reaktionskomponenten. Wir können hier als Ursache die Hydratationsverhältnisse infolge der Adsorption der entsprechenden Metallchloride auf den Oberflächen der Primärteilchen annehmen.

Wie in der Diskussion über die Resultate der ersten Mitteilung gesagt wurde, haben wir bei der Pepti-

sation wahrscheinlich mit einem kombinierten Hydratationseffekt der Eigenhydratation und Adsorbierbarkeit der entsprechenden Kationen zu tun. Als Mass für die Hydratation seien die Hydratationswärmen der Sulfate in Tabelle 4 gegeben[1]).

Tabelle 4. Hydratationswärmen.

Salz	Wärmetönung in kcal
$MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$	24·08
$MgSO_4 \cdot 1\ H_2O$	6·98
$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	22·69
$ZnSO_4 \cdot 1\ H_2O$	8·48
$CuSO_4 \cdot 1\ H_2O$	6·60
$MnSO_4 \cdot 1\ H_2O$	5·98
$CdSO_4 \cdot 1\ H_2O$	4·69

Die Ionenradien wachsen ebenfalls — mit Ausnahme von $Zn^{\cdot\cdot}/Ni^{\cdot\cdot}$ — in der gleichen Reihenfolge wie das Tabelle 5 zeigt[2]).

Tabelle 5.

	Mg	*Zn*	*Ni*	*Cu*	*Mn*	*Cd*	*Ba*
Ionenradien . . .	0·71	0·83	0·78	—	0·91	1·03	1·43
Atomradien . . .	1·62	1·33	1·24	1·27	1·29	1·49	—

Die Unterschiede der Radien sowie die der Adsorption für $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$ sind klein, und diese Ähnlichkeit lässt die unregelmässigen Verschiebungen zwischen diesen Ionen in unseren Reihen verstehen.

Für die Adsorbierbarkeit[3]) haben wir die Resultate von DE BROUCKÈRE[4]): $Cd^{\cdot\cdot} > Ni^{\cdot\cdot} > Cu^{\cdot\cdot}$; für Okklusion von JOHNSTON und ADAMS[5]): $Cd^{\cdot\cdot} > Mn^{\cdot\cdot} > Zn^{\cdot\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} > Ni^{\cdot\cdot} > Mg^{\cdot\cdot}$ und BALAREW und KOLUSCHEWA[6]): $Cd^{\cdot\cdot} > Mn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot} > Zn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot} > Mg^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot} < Cu^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot} > Mn^{\cdot\cdot}$.

Im allgemeinen können wir also sagen, dass zwischen dem Peptisationsvermögen der untersuchten Kationen und ihrer Hydratation bzw. ihrer Okklusion oder Adsorption an der $BaSO_4$-Oberfläche ein deutlicher Zusammenhang besteht.

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Physikal.-chem. Tabellen. II. Hbd., Berlin **1923**. S. 1570. [2]) LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Physikal.-chem. Tabellen, 2a Ergbd. Berlin **1931**. S. 69. [3]) Vgl. TEŽAK, B., Kolloid-Z. **59** (1932) 158. [4]) DE BROUCKÈRE, L., J. Chim. physique **26** (1929) 250. [5]) JOHNSTON, J. und ADAMS, L. H., J. Amer. chem. Soc. **33** (1911) 829. [6]) BALAREW, D. und KOLUSCHEWA, A., Kolloid-Z. **67** (1934) 203.

Kruševac-Obilićevo (Jugoslawien), Laboratorium für physikalische Chemie.

Untersuchungen über die Niederschlagsstrukturen. III.

Die Okklusionserscheinungen bei $BaSO_4$-Fällungen.

Von

Božo Težak.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 1. 36.)

Es wurde die Änderung der Okklusion von Chlorid in $BaSO_4$-Niederschlägen unter verschiedenen Fällungsbedingungen untersucht. In den Fällungen wurde die okkludierte Chloridmenge analytisch bestimmt. Für die nähere Untersuchung der Niederschlagseigenschaften wurde die fraktionierte Peptisation benutzt. Die dispersen Systeme der einzelnen Peptisationsfraktionen zeigen bei Beobachtung der kataphoretischen Bewegung der Primärteilchen ein charakteristisches Verhalten je nach der angewandten Fällungsweise und der Zusammensetzung der Reaktionskomponenten. Die festgestellten Verhältnisse wurden aus einer näheren Betrachtung der Eigenschaften der auf den peptisierten Primärteilchen gebildeten Adsorptionsschichten verständlich. Auf die Zusammensetzung dieser Adsorptionsschichten ist die Natur der bei der Fällung beteiligten Ionen von grossem Einfluss. So z. B. ermöglichen die NO_3-Ionen (Fällung mit $Ba(NO_3)_2$-Lösung) eine bevorzugte $Ba^{\cdot\cdot}$-Adsorption (positive $Ba^{\cdot\cdot}$-Körper), während bei der Fällung mit $BaCl_2$-Lösung unter sonst gleichen Bedingungen die peptisierten Primärteilchen den negativen SO_4''-Körper darstellen. Es wurde eine Vorstellung über den Fällungsvorgang gegeben.

Der Mechanismus der Fällung sowie der Okklusion bei kristallinischen Niederschlägen, hauptsächlich der $BaSO_4$-Fällungen, ist zwar in einer sehr grossen Zahl von Arbeiten eingehend untersucht worden[1]). Es scheint jedoch, dass noch immer einige Grunderscheinungen

[1]) Richards, Th. W. und Parker, H. G., Amer. Acad. Sci. fenn. **31** (1896) 67. Richards, Th. W., Z. anorg. allg. Chem. **23** (1900) 383. Küster, F. W. und Thiel, A., Z. anorg. allg. Chem. **19** (1899) 97; **21** (1899) 73; **22** (1900) 424. Hulett, G. A., Z. physik. Chem. **37** (1901) 385; **47** (1904) 357. Hulett, G. A. und Duschak, L. H., Z. anorg. allg. Chem. **40** (1904) 196. Allen, E. T. und Johnston, J., J. Amer. chem. Soc. **32** (1910) 588. Johnston, J. und Adams, L. H., J. Amer. chem. Soc. **33** (1911) 829. Die Arbeiten von v. Weimarn, P. P., Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes. Dresden und Leipzig 1925, u. a. Weiser, H. B., J. physic. Chem. **21** (1917) 315. Karaoglanow, Z., Z. anorg. allg. Chem. **56** (1917) 225, 417, 487. Weiser, H. B. und Sherrick, J. L., J. physic. Chem. **23** (1919) 204. Kolthoff, J. M. und Vogelenzang, E. H., Z. analyt. Ch. **58** (1919) 49. Odén, S., Ark. Kem. Mineral. Geol. 7 (1920) 26; **9** (1926) 23. Hahn, F. L., Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923) 1733. Kolthoff, J. M. und Cittert, M. J., Z. analyt. Ch. **63** (1923) 392. Tammann, G., Aggre-

nicht vollständig erklärt sind. So z. B. sehen einige Autoren in der Bildung von Molekular- bzw. Ionenkomplexen die Ursache für die Okklusion, während nach der Anschauung anderer gewisse Störungen des direkten Kristallwachstums durch Adsorptionsvorgänge in engster Beziehung zu der Erscheinung des Mitreissens stehen. Nach unseren in der I. und II. Mitteilung[1]) dargelegten Ergebnissen müssen wir die Okklusion bei den $BaSO_4$-Fällungen als eine notwendige Folge der die fällungsdarstellenden Vorgänge der Aggregation bzw. Koagulation betrachten. Aus okkludierten Ionen und Molekülen sind nämlich die Adsorptionsschichten der Primärteilchen zusammengesetzt. Natürlich ist die Zusammensetzung dieser Adsorptionsschichten sehr stark von den Fällungsbedingungen abhängig. Sie stellen ein Gleichgewicht dar zwischen den verschiedenen Einflüssen, welche in dem Moment herrschen, wo die Aggregierung der Primärteilchen beginnt. Diese Gleichgewichte können sich sehr beträchtlich von den Adsorptionsverhältnissen auf den Oberflächen der Sekundärteilchen unterscheiden. Die Resultate unserer Beobachtung der kataphoretischen Bewegung der Primärteilchen verschiedener Peptisationsfraktionen in der I. und II. Mitteilung können als Beispiele für das Gesagte gelten. Hier werden wir noch einige Beobachtungen, die uns einen tieferen Einblick in den Okklusionsmechanismus ermöglichen, mitteilen.

gatzustände. 2. Aufl. Leipzig 1923, u. a. Haber, F., Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1922) 1717. Dhar, N. R. und Ghosh, S., Kolloid-Z. **35** (1924) 152. Die Untersuchungsreihen von Balarew, D. und Mitarbeitern, Z. anorg. allg. Chem. **174** (1928) 295 (IX. Mitteilung); Kolloid-Beih. **37** (1933) 323 (VII. Mitteilung). Karaoglanow, Z. und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 249 (XVI. Mitteilung). Volmer, M., Z. Elektrochem. **35** (1929) 555. Traube, J., Z. Elektrochem. **35** (1929) 626. Traube, J. und Behren, W., Z. physik. Chem. (A) **138** (1928) 85; **146** (1930) 1. Ostwald, W. und Buzágh, A., Kolloid-Z. **47** (1929) 314. Smekal, A., Z. Elektrochem. **35** (1929) 567. Njegovan, V. und Marjanović, V., Z. analyt. Chem. **73** (1928) 271. Chlopin, V. und Nikitin, B., Z. physik. Chem. (A) **145** (1929) 137. Chlopin, V., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2653. Imre, L., Z. physik. Chem. (A) **153** (1931) 262; **164** (1933) 327 364. Käding, H., Mumbrauer, R. und Riehl, H., Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 362. Ratner, A., Tolmatscheff, P. und Polessitzky, A., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 472. Hahn, F. L., Z. anorg. allg. Chem. **126** (1923) 257. France, W. G., Colloid Symp. Annual **7** (1930) 59. Sheppard, S. E. und Lambert, R. H., Colloid Symp. Monogr. **6** (1928) 265. Fricke, R., Kolloid-Z. **68** (1934) 165. Kolthoff, J. M., J. physic. Chem. **37** (1933) 723 (VI. Mitteilung); Chem. Weekbl. **31** (1934) 551 (V. Mitteilung).

[1]) Težak, B., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 284; (B) **32** (1936) 46.

Der Einfluss der Konzentrationsänderungen der Reaktionskomponenten auf die Resultate der gravimetrischen $BaSO_4$-Bestimmung.

Es wurden Fällungen von $BaSO_4$ aus 0·4 norm. $BaCl_2$-Lösung bei systematischer Änderung der Konzentration der Na_2SO_4-Lösungen ausgeführt. Die Menge des gefällten $BaSO_4$ war immer die gleiche. In der Hauptsache wurde nur das Volumen der Na_2SO_4-Lösung geändert. Zu den Na_2SO_4-Lösungen wurde immer 1 cm³ 12 norm. HCl gegeben. Die Fällung geschah in der Weise, dass stets 50 cm³ $BaCl_2$-Lösung zu den Na_2SO_4-Lösungen gegeben wurde, und zwar in einem Guss aus der Pipette. Die Ausflussöffnung der Pipette wurde auf die

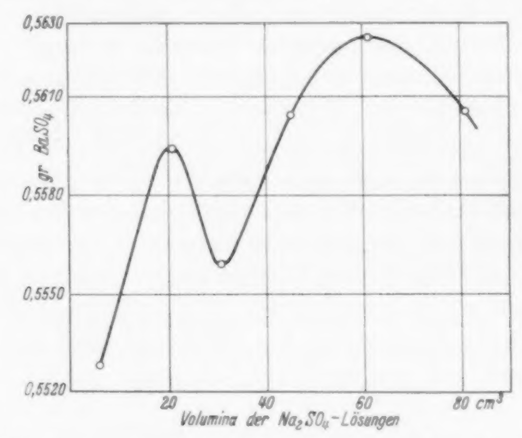


Fig. 1. Der Einfluss der Konzentrationsänderungen der Sulfatkomponente auf das Resultat der gravimetrischen $BaSO_4$-Bestimmung.

Wand des schwach geneigten Becherglases von 400 cm³ Inhalt gelegt. Unmittelbar nach dem $BaCl_2$-Zusatz wurde die Reaktionsmischung 1 Minute gerührt und 1 Minute nachher mit kaltem Wasser auf 200 cm³ aufgefüllt. Nach 8-stündigem Stehen wurden die Niederschläge durch einen Berliner Filtertiegel D 1 filtriert, mit 400 cm³ heissem Wasser gewaschen und 10 Minuten auf dem Teclu-Brenner im Schutztiegel geglüht. Der Berliner Filtertiegel D 1 wurde mehrmals vor dieser Bestimmung gebraucht und auf seine Gewichtskonstanz geprüft.

Die Resultate der gravimetrischen Bestimmungen sind in Fig. 1 gegeben. Wir haben hier einen charakteristischen Gang des Niederschlagsgewichtes. Die Ursache müssen wir in Okklusionsbedingungen suchen. In unseren Versuchen haben wir in der Fällungsmischung

einen relativ grossen $BaCl_2$-Überschuss, der nach den Untersuchungen von Richards-Parker und Hulett-Duschak (loc. cit.) — neben der HCl-Anwesenheit im Fällungsmedium — die günstigste Bedingung für die $BaCl_2$-Okklusion darstellt. Um das nachzuprüfen, habe ich bei ähnlichen Systemen auch die okkludierten Chloridmengen bestimmt.

Die Änderung des Chloridgehaltes der $BaSO_4$-Fällungen.

Die Bestimmungen des Chloridgehaltes wurden nach Hulett (loc. cit.) durchgeführt. Die filtrierten Niederschläge wurden bis zum Verschwinden der Cl'-Reaktion in der Auswaschflüssigkeit gewaschen und bei 350° 2 Stunden lang getrocknet. Die so ausgewaschenen und

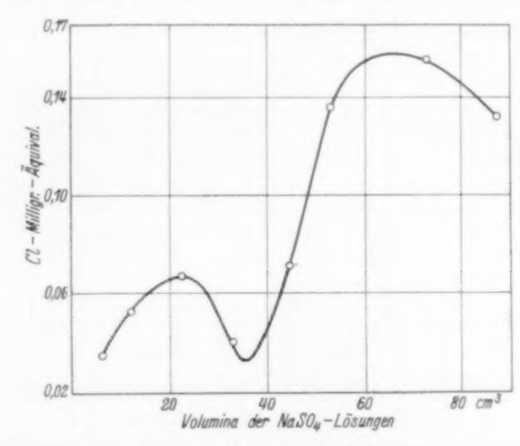


Fig. 2. Die Änderung des Chloridgehaltes der $BaSO_4$-Fällungen bei Konzentrationsänderungen der Sulfatkomponente.

gut getrockneten Niederschläge wurden in konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmung gelöst und das entwickelte HCl mit Hilfe eines Luftstromes in eine $AgNO_3$-Lösung von bekanntem Gehalt geleitet. Das so gebildete $AgCl$ wurde massanalytisch nach Volhard bestimmt.

Die Fällungen einer Untersuchungsreihe wurden auf gleiche Weise wie die vorherigen bei den gravimetrischen $BaSO_4$-Bestimmungen durchgeführt. Nur war der HCl-Zusatz der einzelnen Na_2SO_4-Lösungen hier 3 cm³ 12 norm. HCl, und für die Auffüllung der Reaktionsmischungen auf 200 cm³ wurde heisses Wasser genommen. Fig. 2 stellt die Ergebnisse dar. Die Abszissen sind die ursprünglichen

Volumina der angesäuerten Na_2SO_4-Lösungen (die Na_2SO_4-Menge etwa den 0·4800 g $BaSO_4$ entsprechend), während die Ordinaten die gefundenen Milligrammäquivalente der okkludierten Chloride geben. Das Aussehen der Chloridokklusionskurve der Fig. 2 zeigt einen ähnlichen Gang wie die gravimetrischen Variationen unserer $BaSO_4$-Niederschläge der Fig. 1.

Der Einfluss der Mischungsweise der Reaktionskomponenten auf die Chloridokklusion bei $BaSO_4$-Fällungen.

Auf die Art und Weise der Mischung der Reaktionskomponenten bei analytischen $BaSO_4$-Fällungen wurde mehrfach besonderes Gewicht gelegt. Dass die Mischungsweise einen sehr grossen Einfluss

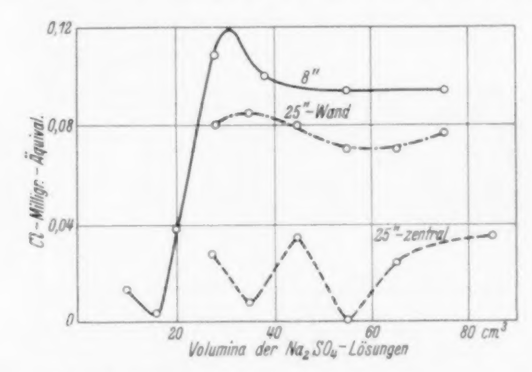


Fig. 3. Der Einfluss der Mischungsweise der Reaktionskomponenten auf die Chloridokklusion bei $BaSO_4$-Fällungen.

auf die Chloridokklusion und den damit verknüpften Fehler der gravimetrischen Bestimmung ausübt, können auch folgende Versuche beweisen.

Die eine Fällungsreihe wurde auf dieselbe Weise wie bei den Resultaten der Fig. 2 durchgeführt, nur war die Ausflussgeschwindigkeit der $BaCl_2$-Lösung etwa zweimal grösser, nämlich 8 Sekunden für 50 cm³, und der Ausflussstrom wurde zentral in das Becherglas gerichtet. Die Chloridgehalte der entsprechenden $BaSO_4$-Niederschläge sind durch die Kurve 8″ der Fig. 3 gegeben.

Die Okklusionskurven der Fig. 3, welche mit 25″-zentr. bzw. 25″-Wand bezeichnet sind, geben die Resultate der Chloridbestimmungen bei Systemen, wo der Zusatz von $BaCl_2$-Lösung mit einer Ausflussgeschwindigkeit von 25 Sekunden für 50 cm³ ausgeführt

wurde, und zwar einmal gegen die Wand, das andere Mal zentral in das Becherglas gerichtet. Die Na_2SO_4- und HCl-Gehalte der Sulfatkomponenten sowie die Konzentration der $BaCl_2$-Lösungen waren dieselben wie bei den Fällungen, welche mit Fig. 2 sowie mit Kurve 8'' der Fig. 3 gegeben sind. Die Niederschläge wurden immer mit 450 cm³ heissem Wasser gewaschen.

Die Chloridokklusion bei Fällungen des Systems $H_2SO_4-BaCl_2$ unter gleichem HCl-Zusatz ist in Fig. 4 gegeben. Der ursprüngliche Sulfatgehalt war bei allen Systemen 5 cm³ 1·0 norm. H_2SO_4. Die Volumina der Sulfatkomponenten sind als Abszissen gegeben, während die andere Reaktionslösung 50 cm³ der 0·4 norm. $BaCl_2$-Lösung war. Die Ausflussgeschwindigkeit war 8 Sekunden. Die Auswaschung der

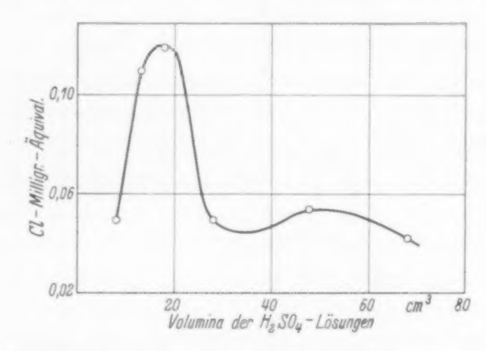


Fig. 4. Die Chloridokklusion bei $BaSO_4$-Fällungen des Systems $H_2SO_4-BaCl_2$.

Niederschläge geschah hier durch eine Dekantierung unter Mithilfe der Zentrifuge. Die Niederschläge wurden viermal dekantiert; nach jeder Dekantierung wurde zu den Niederschlägen 60 cm³ Wasser gegeben und gut durchgemischt. Die fast vollständige Sedimentierung wurde immer durch 10- bis 20minutige Zentrifugierung erreicht. Nach der fünften Zentrifugierung wurden die Niederschläge getrocknet und auf Cl'-Gehalt geprüft.

Die Chloridokklusion bei grösseren HCl-Konzentrationen im Fällungsmedium.

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt. Bei der ersten Reihe war die eine Fällungslösung immer 10 cm³ 2·0 norm. $BaCl_2$, die andere besass denselben Sulfatgehalt wie bei den Systemen der Fig. 4, nämlich 5 cm³ 1·0 norm. H_2SO_4, aber in verschiedenen Volumina (15 bis

85 cm³). Die H_2SO_4-Lösung enthielt ausserdem die einer dreifachen Normalität entsprechende HCl-Menge. Die Mischung der Reaktionslösungen geschah schnell (3 bis 4 Sekunden) unter gleichzeitigem Umrühren. Die Auswaschung der Niederschläge geschah hier durch Dekantierung auf dieselbe Weise wie bei Resultaten der Fig. 4. Die Chloridokklusionen sind durch die ausgezogenen Kurven der Fig. 5 wiedergegeben. Die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe zeigt Tabelle 1, ausserdem die gestrichelte Kurve der Fig. 5.

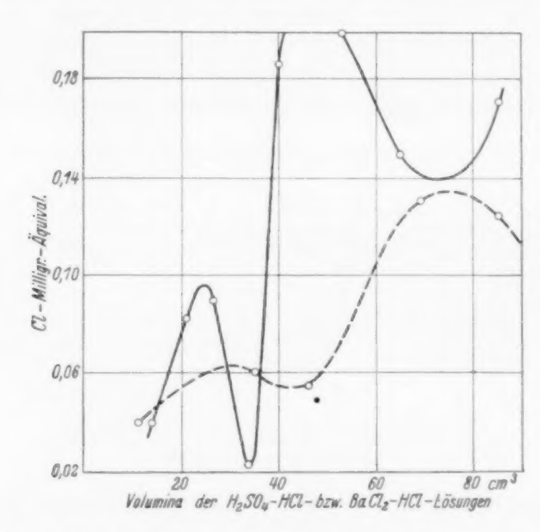


Fig. 5. Die Chloridokklusion bei $BaSO_4$-Fällungen bei konstanter HCl-Konzentration im Fällungsmedium.

Tabelle 1.

Reaktionskomponenten					
$BaCl_2$-Lösungen			H_2SO_4-Lösungen		Chloridokklusion Milligr.-Äquivalent · 10²
12 norm. HCl cm³	$BaCl_2$ cm³	$BaCl_2$ norm.	cm³	norm.	
1·5	10	2·00	5	1·00	4
3·0	20	1·00	10	0·50	4·5
4·5	30	0·66	15	0·33	6·0
6·0	40	0·50	20	0·25	5·5
9·0	60	0·33	30	0·16	13·0
12·0	80	0·25	40	0·12	10·7

Hier wurde immer zu den $BaCl_2$-Lösungen die H_2SO_4 gegeben. Die Okklusionsunterschiede zwischen den beiden Versuchsreihen können wir durch grössere HCl-Konzentration im Fällungsmedium und durch die konzentriertere $BaCl_2$-Komponente bei den in Fig. 5 durch die ausgezogene Kurve wiedergegebenen Resultaten erklären.

Beobachtungen der kataphoretischen Bewegung der peptisierten Primärteilchen.

Wie in der I. und II. Mitteilung erwähnt wurde, zeigen die verschiedenen Peptisationsfraktionen der $BaSO_4$-Niederschläge charakteristische Ladungsänderungen der peptisierten Primärteilchen. So sind z. B. die Primärteilchen der dritten, sowie teilweise auch der zweiten Peptisationsfraktion trotz dem Überschuss der $BaCl_2$ im Fällungsmedium negativ geladen. Wir können auf Grund der bisher gegebenen experimentellen Ergebnisse auch auf gewisse Zusammenhänge zwischen Okklusion und Ladung der Primärteilchen schliessen. Deshalb habe ich bei einigen Systemen, unter Bedingungen, die denen der Okklusionsuntersuchungen ähnlich waren, die peptisierten Primärteilchen auf die Ladung hin untersucht. Tabelle 2 gibt die Ergebnisse bei Systemen, wo 50 cm³ der 0·5 norm. $BaCl_2$-Lösung mit einer Ausflussgeschwindigkeit von 20 Sekunden zu den Sulfatkomponenten auf gleiche Weise wie bei den Systemen der Fig. 1 gegeben wurde. Die Niederschläge samt Mutterlauge wurden 20 Stunden stehen gelassen. Die Bearbeitung der Niederschläge war dieselbe wie bei den Peptisationsversuchen der I. und II. Mitteilung. Die positiven und negativen Zeichen zeigen den entsprechenden Ladungssinn.

Tabelle 2.

Sulfatlösungen Na_2SO_4		Relative Trübung und elektrische Ladung der peptisierten Primärteilchen		
cm³	norm.	I. Fraktion	II. Fraktion	III. Fraktion
5	1·0	1890 (+)	3120 (+)	23·8 (—)
10	0·5	1250 (+)	2700 (—)	14 (—)
20	0·25	1520 (+)	3120 (+)	29·2 (—)
25	0·20	400 (+)	655 (+)	12·2 (—)
40	0·125	2200 (+)	4650 (—)	65 (—)
60	0·083	1160 (+)	2350 (—)	45 (—)
80	0·062	339 (+)	1190 (—)	98 (—)
150	0·033	114 (+)	476 (—)	100 (—)

Es mag noch erwähnt werden, dass hier das Minimum der Peptisierbarkeit sowie der Umschlag der Ladung bei Systemen der zweiten Peptisationsfraktion auf eine Analogie mit der Chloridokklusion bei den Versuchen der Fig. 4 hinweisen.

Wie wir gesehen haben, steigt beim Zusatz von HCl die Chloridokklusion sehr beträchtlich. Als Vergleich sind die Systeme der Tabelle 3 angegeben. Die Fällungsbedingungen waren dieselben wie bei der Versuchsreihe der Tabelle 2, nur die Sulfatkomponenten enthalten hier immer 5 cm³ 8 norm. HCl.

Tabelle 3.

Sulfatlösungen Na_2SO_4		8 norm. HCl	Relative Trübung und elektrische Ladung der peptisierten Primärteilchen		
cm³	norm.	cm³	I. Fraktion	II. Fraktion	III. Fraktion
5	1·0	5	22·8 (+)	131 (+)	88 (+)
15	0·33	5	9·8 (+)	33 (+)	29 (+)
25	0·20	5	21·4 (+)	47 (+)	50 (+)
35	0·143	5	9·0 (+)	49 (+)	54 (+)
45	0·111	5	24·2 (+)	83 (+)	131 (+)
75	0·067	5	10·0 (+)	45 (+)	52 (+)
115	0·0435	5	36·0 (+)	56 (+)	49 (+)

Hier zeigten auch die Teilchen der vierten, fünften und sechsten Peptisationsfraktion immer positive Ladung.

Es ist eine alte Erfahrung in der analytischen Chemie, dass die Anwendung der $Ba(NO_3)_2$-Lösung bei Sulfatbestimmungen einen positiven Fehler verursacht. Diese Gewichtzunahme muss durch eine Vergrösserung der Okklusion von Bariumsalz hervorgerufen worden sein. Dass diese Okklusion tatsächlich durch Adsorptionsschichten von Bariumnitrat auf den Primärteilchen verursacht ist, kann ein Vergleich der Resultate der Tabelle 4 mit denen der Tabelle 2 beweisen.

Tabelle 4.

Sulfatlösungen Na_2SO_4		Relative Trübung und elektrische Ladung der peptisierten Primärteilchen		
cm³	norm.	I. Fraktion	II. Fraktion	III. Fraktion
40	0·125	400 (+)	4080 (+)	2980 (+)
60	0·0833	217 (+)	2380 (+)	1840 (+)
80	0·0625	212 (+)	2200 (+)	1200 (+)
150	0·0333	19 (+)	103 (+)	130 (+)

Die Fällungslösung war hier 50 cm³ 0·5 norm. $Ba(NO_3)_2$-Lösung, während die anderen Bedingungen denen der Tabelle 2 und 3 entsprachen. Die Unterschiede im Ladungssinn und Peptisierbarkeit zwischen den Systemen der Tabelle 2 und 4 ist ohne weiteres bemerkbar. Bei anderen Fällungsweisen jedoch ist dieses verschiedene Verhalten nicht immer so ausgeprägt, wie das Tabelle 5 zeigt.

Tabelle 5.

Bariumsalzlösungen	Relative Trübung und elektrische Ladung der peptisierten Primärteilchen		
	I. Fraktion	II. Fraktion	III. Fraktion
100 cm³ $BaCl_2$ 0·10 norm.	43·8 (+)	540 (+) —	527 (+) —
100 cm³ $Ba(NO_3)_2$ 0·10 norm.	9·7 (+)	53 (+)	152 (+)
200 cm³ $BaCl_2$ 0·05 norm.	6·0 (+)	130 (+) —	133 (+) —
200 cm³ $Ba(NO_3)_2$ 0·05 norm.	2·3 (+)	36 (+)	80 (+)

Die Sulfatlösung (25 cm³ 0·10 norm. Na_2SO_4) wurde hier in der Ausflusszeit von 5 Sekunden, und zwar unter gleichzeitigem Umrühren der Reaktionsmischung zur $Ba^{\cdot\cdot}$-Komponente gegeben.

Diskussion.

Wir haben gesehen, dass die Peptisierbarkeit unserer Fällungen sowie die Ladungen der peptisierten Teilchen von der Zusammensetzung der Adsorptionsschichten auf den Oberflächen der Primärteilchen abhängen. Aus unseren Versuchen folgt auch klar, dass die Okklusionserscheinungen als eine Folge der Adsorptionsvorgänge auf den Primärteilchen betrachtet werden müssen. Für die Bildung und Zusammensetzung dieser Adsorptionsschichten sind mehrere Faktoren verantwortlich, unter welchen insbesondere genannt seien: 1. die Aggregationsgeschwindigkeit und die Grösse der Primärteilchen, 2. der Überschuss (auch ein lokaler) des einen der Gitterionen während der Bildung der Sekundärteilchen, 3. Hydratationsverhältnisse der Gegenionen in den sich bildenden Adsorptionsschichten (Einfluss der Eigenhydratation und der Ionenähnlichkeit gegenüber einem der Gitterionen) und 4. die Lösungsverhältnisse im Fällungsmedium und die dadurch bedingte irreversible Anlagerung der Primärteilchen zu kristallinen Sekundäraggregaten. Im allgemeinen haben wir immer mit einer gegenseitigen Beeinflussung zu tun, bei welcher die Änderung der Fällungsbedingungen in bezug auf einen von diesen Faktoren auch beträchtliche Veränderungen bei allen anderen hervorruft.

Die Bildung der festen Phase durch chemische Reaktionen der wässerigen Ionensalzlösungen können wir uns in folgender Weise vorstellen. Im ersten Moment der Zusammenmischung der Reaktionskomponenten bildet sich eine grosse Zahl von komplexen Molekülen und Ionen, welche sich nach Wahrscheinlichkeitsverhältnissen zu grösseren Individuen, Fällungskeimen und Niederschlagszentren aggregieren. Diese Niederschlagszentren können durch direktes Wachstum oder durch weitere Aggregierung in grössere Primärteilchen übergehen. Weil aber die Dimensionen dieser Fällungskeime gegen die Diffusionsschichten ihrer Molekül- und Ionenhüllen relativ klein sind, so verläuft ihre Aggregation meist ganz irreversibel, und die durch Aggregation gebildeten Primärteilchen sind ziemlich kompakt gebaut. Denn die Aggregationsgeschwindigkeit bei der Bildung der Primärteilchen ist gross und die Elementarbausteine dieser Teilchen sind eben in der Zeit der Aggregierung mit relativ dicken Molekül- und Ionenwolken der Fällungssubstanz selbst umhüllt, wodurch eine hochgradige und auch geordnete Homogenisierung im Bau der Primärteilchen gesichert ist. Die so gebildeten Primärteilchen befinden sich aber in einem Medium, in dem die Konzentration von Ionen und Molekülen der Fällungssubstanz stark geschwächt und somit auch die grösste Wahrscheinlichkeit für die Adsorption der gitterfremden Ionen auf ihren Oberflächen gegeben ist. Wie natürlich ist, werden in erster Reihe die überschüssigen Ionen, welche einem der Gitterionen gleichen, adsorbiert. Diese Adsorption an die Primärteilchen wird hauptsächlich von den Überschussverhältnissen zwischen den beteiligten Ionen im Moment der Aggregation zu Sekundärteilchen bedingt.

Aus unseren bisherigen Ergebnissen der I., II. sowie auch dieser Mitteilung können wir ganz besondere Einflüsse von nicht direkt in die Fällungsreaktion eintretenden Nebenionen auf die Niederschlagsstrukturen feststellen. Die Ionen, welche als Gegenionen in Adsorptionsschichten vorkommen, können sogar die Zusammensetzung der primären Adsorptionsschichten von Gitterionen sehr beträchtlich beeinflussen. Es wurde gefunden, dass Cl' und NO_3' als Nebenionen der $Ba^{\cdot\cdot}$-Komponente eine hervorragende Rolle für die Bariumsalzadsorption spielen. Nach diesen Versuchen kann angenommen werden, dass die Assoziationsverhältnisse der zusammengesetzten Anionen (SO_4'' und NO_3') im Vergleich zu den einfachen (Cl'), die wieder in Verbindung mit den entsprechenden Kationen stehen, untereinander

verschieden sind. So z. B. bilden sich die „Sulfatkörper" (negative Primärteilchen mit Sulfationen-Adsorptionsschicht) auch unter den Bedingungen, wo die „$Ba^{\cdot\cdot}$-Körper" erwartet wurden. Im allgemeinen haben wir bei einer weit grösseren Anzahl von $BaSO_4$-Fällungen mit $BaCl_2$-Lösungen mit einer bevorzugten Sulfatokklusion zu tun. Bei Anwesenheit von grösseren Mengen des HCl im Fällungsmedium oder bei Fällungen mit $Ba(NO_3)_2$-Lösungen, also unter Bedingungen, wo andere Lösungsverhältnisse (in bezug auf das adsorbierte Bariumsalz sowie das gefällte $BaSO_4$) herrschen bzw. zusammengesetzte Anionen in Verbindung mit Ba-Ionen stehen, haben wir die betonte $Ba^{\cdot\cdot}$-Okklusion. Sonst können wir unter besonderen Bedingungen mit unseren Fällungskomponenten $Ba^{\cdot\cdot}$- oder SO_4''-Primärteilchen bekommen, wenn nur die Fällung in einem Medium mit grossem Überschuss für eins dieser Ionen ausgeführt wird.

Das charakteristische Aussehen unserer Okklusionskurven, bei welchen ein grösseres Maximum einem kleineren folgt, kann auf folgende Weise erklärt werden. Unter unseren Fällungsbedingungen ist bei Systemen ohne oder mit kleinem HCl-Zusatz das erste Minimum der Chloridokklusion bei grössten Sulfatkonzentrationen mit Sulfatadsorption an den Primärteilchen verknüpft, während bei grösseren Verdünnungen der Sulfatkomponenten (erstes Maximum) die $Ba^{\cdot\cdot}$-Okklusion stärker zur Geltung kommt. Die $Ba^{\cdot\cdot}$-Adsorptionsschichten liegen nicht auf den Oberflächen aller Primärteilchen, wie uns die Ladungsverhältnisse bei den einzelnen Peptisationsfraktionen der Resultate der Tabelle 2 zeigen. Dieses $Ba^{\cdot\cdot}$-Okklusionsmaximum ist von einem Peptisationsminimum begleitet, und gerade das muss man neben der Adsorption an die Primärteilchen als Hauptursache für die Okklusionserscheinung ansehen. Bei noch grösseren Verdünnungen der Sulfatlösung ist die Individualität der Primärteilchen so stark betont, dass die Auswaschmöglichkeit der Adsorptionsflächen der durch eine energische Waschung teilweise peptisierten Teilchen relativ reine oder nur noch Sulfat okkludierende $BaSO_4$-Niederschläge gibt (vgl. Resultate der Fig. 4).

In Anwesenheit von HCl kann das erste Maximum je nach den Fällungsbedingungen unverändert bleiben, weil der Säureeinfluss infolge der relativ grossen Konzentrationen der Reaktionslösungen unterdrückt ist. Bei grösseren Verdünnungen aber (zweites Okklusionsmaximum) gibt die lösende Wirkung des Säurezusatzes und die Bevorzugung der Adsorption von $Ba^{\cdot\cdot}$ gegenüber der von SO_4'' An-

lass zu einer Bariumchloridokklusion; denn die adsorbierten *Ba*-Ionen können aus zusammengewachsenen kristallinischen Konglomeraten durch Auswaschung nicht entfernt werden. Mit der Verkleinerung der Aggregationsmöglichkeit der Primärteilchen, bei noch grösseren Verdünnungen, fällt langsam die Okklusion parallel mit der Korngrösse. Im allgemeinen können wir also sagen, dass hier gleichzeitig mit den Bedingungen für die Bildung der grössten Sekundärteilchen auch die grösste Okklusionsmöglichkeit gegeben ist.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. MAX BODENSTEIN für seine kritischen Bemerkungen und die freundliche Durchsicht des Manuskripts meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Kruševac-Obilićevo (Jugoslawien), Laboratorium für physikal. Chemie.

Über die Oxydationshemmung von Cystein und Ascorbinsäure.

Von

Emil Baur und **H. Preis.**

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 2. 36.)

1. Die Oxydation des Cysteins in wässeriger Lösung von $p_H = 7{\cdot}6$ mit Kupferspuren als Katalyt lässt sich verzögern durch Kationen in hoher und höchster Verdünnung. Anionen und organische Zusätze bleiben im selben Verdünnungsgebiet ohne merkbaren Einfluss.

2. Die Verzögerung hängt von der Konzentration des Inhibitors in der Mehrzahl der Fälle nach dem Gesetze von BAUR-OUELLET ab; in den übrigen Fällen ist die Verzögerung der Inhibitorkonzentration direkt proportional.

3. Neben den inhibitorischen Kationen gibt es solche ohne Wirkung, solche, die beschleunigen, und solche, die sowohl verzögern wie beschleunigen.

4. Die Oxydation der Ascorbinsäure in wässeriger Lösung bei $p_H = 5{\cdot}3$ mit Kupferspuren als Katalyt lässt sich verzögern durch Zusatz von Cystein, Cystin, Phenylalanin in hoher Verdünnung. Andere untersuchte Redoxsysteme blieben ohne Einfluss.

5. Einige Anionen (CN^-, J^-) wirken antikatalytisch durch Bindung des zur Oxydation sowohl des Cysteins als der Ascorbinsäure nötigen Kupferkatalyten.

Unter dem Titel „Inhibitoren bei der Verküpung" sind in dieser Zeitschrift[1]) Messungen über die Hemmung der Reduktion von Methylenblau und Phenosafranin und der Oxydation der zugehörigen Leukokörper mitgeteilt worden. Die Untersuchung sollte den Zusammenhang der Hemmung dieser Dunkelreaktionen mit entsprechenden Effekten bei Lichtreaktionen qualitativ und quantitativ dartun. Nachdem inzwischen die gewonnenen Gesichtspunkte auf die elektrolytische Depolarisation übertragen worden sind[2]), kehrten wir zu den Inhibitoren von Dunkelreaktionen zurück, um durch weitere experimentelle Erhebungen die entwickelten theoretischen Vorstellungen zu stützen. Wir wählten zwei Lösungssysteme, die ein gewisses physiologisches Interesse besitzen: die Oxydation von Cystein und von Ascorbinsäure an der Luft. Aus einem umfangreichen Versuchsmaterial teilen wir das Folgende mit[3]).

[1]) BAUR, E., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 231. [2]) BAUR, E., Z. Elektrochem. **40** (1934) 184. [3]) Ausführlich in der Dissertation von H. PREIS, Zürich 1936.

Wir unterscheiden „starke Hemmung“ und „mässige Hemmung“[1]). Die erste wollen wir „Blockwirkung“, die zweite „Bremswirkung“ nennen. Geht die Antikatalyse des Hemmungsstoffes (D = Desensibilator) nach der Gleichung:

$$v_0 - v = k(D)$$

oder

$$v/v_0 = 1 - \alpha(D), \quad (1)$$

wo v_0 die hemmungsfreie, v die gehemmte Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet, so sprechen wir von Blockwirkung. Geht die Hemmung proportional der Konzentration des Hemmungsstoffes und proportional der Geschwindigkeit nach der Gleichung:

$$v_0 - v = v\beta(D)$$

oder

$$v/v_0 = 1/(1+\beta D), \quad (2)$$

so sprechen wir von Bremswirkung (Gesetz von BAUR-OUELLET).

Bei der Blockwirkung gibt es eine Grenzkonzentration des Inhibitors, bei welcher ein Umsatz vollständig aufhört; bei der Bremswirkung ist dies nicht der Fall; die Hemmung wächst verzögert, geringe Mengen des Antikatalyten wirken verhältnismässig stärker als grosse. Wie C. OUELLET[2]) zeigte, bedeutet dieser Hemmungstypus die Konkurrenz zwischen Initial- und Hemmungsreaktion.

Aufgabe der Untersuchung ist es, festzustellen, wann der eine, wann der andere Effekt eintritt, auch wann gar keiner oder ein von den Formeln (1) und (2) abweichender Hemmungsverlauf eintritt. Nach BAURS Theorie sollen grundsätzlich alle Redoxsysteme hemmen, doch wird nicht gesagt, welche stark oder schwach oder unmerklich wirken. Auch lässt sich denken, dass demselben Zusatz neben seiner antikatalytischen noch eine katalytische Funktion zukomme. Wir werden sämtliche Möglichkeiten verwirklicht finden.

Gemessen wird volumetrisch die Sauerstoffabsorption des in Flachgefässen im Thermostaten geschaukelten Lösungssystems. Wegen Versuchsanordnung, Präparate, Kontrollen, analytische Bestimmungen, Literaturnachweise usw. vergleiche die Dissertation von H. PREIS. Wir geben im folgenden die Messungen nur gedrängt wieder, je nach Fall in Tabellen- oder Kurvenform.

---

[1]) BAUR, E., Helv. chim. Acta **12** (1929) 793. [2]) OUELLET, C., Helv. chim. Acta **14** (1931) 936 bis 966.

1. Die Oxydation des Cysteins.

In vollkommen reinem Wasser ist die Oxydationsgeschwindigkeit des Cysteins unmessbar, aber die Oxydation lässt sich durch Kupferionen beschleunigen. Fig. 1 zeigt die Katalyse durch Kupfersulfat, welches zweimal aus Glasgefässen destilliertem Wasser zugesetzt worden ist. Alle folgenden Versuche sind mit solchem Wasser gemacht, in das 12 Stunden lang ein blanker Kupferstreifen eingehängt wurde. Man bekommt so ein Wasser von befriedigender Gleichmässigkeit und einer Wirksamkeit, die einer Cu^{2+}-Konzentration von 10^{-5} Mol/Liter entspricht.

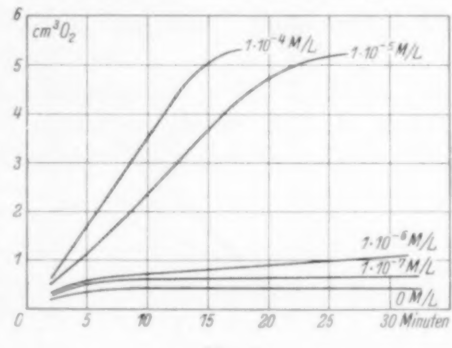


Fig. 1.

Man erkennt aus Fig. 1, dass die Geschwindigkeit während des grössten Teils der Umsetzung konstant ist. Die Oxydation verläuft nach der nullten Ordnung, so dass die Geschwindigkeiten leicht graphisch auszuwerten sind.

Es fällt auf, dass die Geschwindigkeit hinter der Proportionalität zur Kupferionkonzentration stark zurückbleibt. Im Intervall von 10^{-6} bis 10^{-4} steigt die Geschwindigkeit für das hundertfache der Kupferionkonzentration knapp auf das zwanzigfache. Die Ursache dieses Zurückbleibens erblicken wir, vergleiche den folgenden Abschnitt, darin, dass eigentlich die Oxydationsgeschwindigkeit des Cuproions gemessen wird:

$$2Cu^{+} + {}^{1}/_{2}O_{2} + 2H^{+} = 2Cu^{2+} + H_{2}O.$$

Nehmen wir nun an, dass in der Lösung stets das Gleichgewicht:

$$2Cu^{+} \rightleftarrows Cu + Cu^{2+}$$

eingestellt sei, so folgt:

$$(Cu^{+}) = K \cdot (Cu^{2+})^{1/2}.$$

D. h. die gemessene Oxydationsgeschwindigkeit sollte mit der Quadratwurzel aus der Kupfersalzkonzentration ansteigen, was den wirklichen Verhältnissen ungefähr entsprechen würde.

In zweiter Linie war der Einfluss der Acidität zu prüfen (vgl. Fig. 2). 5·6 cm³ O_2 entsprechen 100 % Oxydation berechnet nach:

$$2CH_{2}SHCHNH_{2}CO_{2}H + {}^{1}/_{2}O_{2}$$
$$= HO_{2}CCHNH_{2}CH_{2}SSCH_{2}CHNH_{2}CO_{2}H + H_{2}O.$$

Es gibt ein ausgeprägtes Maximum der Geschwindigkeit bei $p_H = 7{\cdot}6$, entsprechend einem Zusatz von 9·6 cm 0·1 norm. NH_3.

Künftig wird mit der folgenden Lösungszusammensetzung gearbeitet: 25 cm³ Wasser, 0·140 g Cysteinhydrochlorid ($= 2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter), 9·6 cm³ 0·1 norm. NH_3, 10^{-4} Mol/Liter Cu^{2+} plus Zusätze.

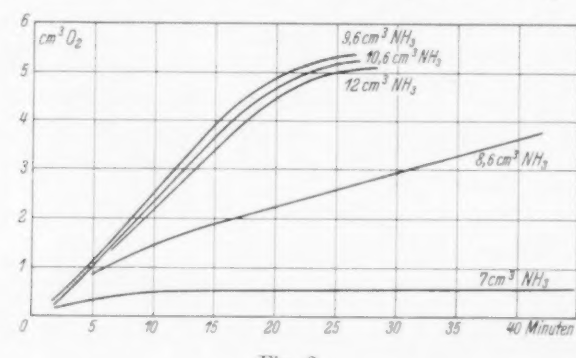


Fig. 2.

Anorganische Zusätze. Kationen.

$FeCl_3$. — Es wird ein doppelter Einfluss gefunden. Von $3{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter bis $7{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter Fe^{3+} erhält man steigende Verzögerung, die dann allmählich nachlässt, um bei höherer Konzentration, nämlich bei $3{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter Fe^{3+} in Beschleunigung umzuschlagen (vgl. Tabelle 1). In der ersten Spalte ist die Konzentration

Tabelle 1. Oxydation von Cystein. Zusatz: $FeCl_3$.
$\alpha = 0{\cdot}01$; $\beta = 4450$; $\gamma = 29{\cdot}2 \cdot 10^5$.

Konzentration $FeCl_3$ Mol/Liter	$\log(Fe^{III})$	v beobachtet	v berechnet mit $v = \frac{1}{\alpha + \beta (Fe^{III})}$	v berechnet mit $v = \frac{1}{\alpha + \beta (Fe^{III})} + \gamma (Fe^{III})$
0	$-\infty$	100	100	100
$3{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	$-6{\cdot}44$	85·8	86·0	87·0
$7{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$	$-6{\cdot}14$	75·3	75·3	77·4
$3{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$-5{\cdot}44$	56·8	37·9	48·4
$5{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$-5{\cdot}24$	54·0	27·6	44·5
$7{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$-5{\cdot}14$	46·4	23·3	44·3
$1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$-4{\cdot}85$	54·0	13·2	54·0
$3{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$-4{\cdot}44$	96·9	5·8	110·8
$7{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$-4{\cdot}14$	108·2	2·9	213
$7{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$-3{\cdot}14$	176·3	0·3	2100

des Fe^{3+}, in der zweiten deren dekadischer Logarithmus, in der dritten die relative Geschwindigkeit verzeichnet, wobei die Geschwindigkeit

der inhibitorfreien Reaktion gleich 100 gesetzt wird. Spalte 4 enthält die nach der Formel von BAUR-OUELLET berechneten Werte. Die Berechnung geschieht so: Einer der beobachteten Werte der Spalte 3 wird als richtig angenommen und durch Einsetzen in die Formel

$$v = \frac{1}{0{\cdot}01 + \beta(D)},$$

die Grösse β, als einzige Unbekannte, bestimmt. Dann wird v für die Reihe der D-Werte zurückgerechnet.

Man sieht, dass die Inhibitorwirkung nur in den höchsten Verdünnungen rein herauskommt. Später überlagert sich ein gegenläufiger, positiv katalytischer Einfluss. Wir versuchen, diesen Einfluss proportional der Konzentration des Fe^{3+} anzusetzen, nach der Formel:

$$v = \frac{1}{\alpha + \beta(Fe^{3+})} + \gamma(Fe^{3+}). \quad (3)$$

Indem wir γ an dem Kurvenpunkt für $(Fe^{3+}) = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter bestimmen, erhalten wir die Werte, die in der Tabelle 1 in der 5. Spalte angegeben sind.

Die Gleichung genügt den Bestimmungen einigermassen. Der aufsteigende Kurvenast wird allerdings zu steil; d. h. die Katalyse scheint in Wirklichkeit mit einer gebrochenen Potenz der Fe^{3+}-Konzentration zu wachsen.

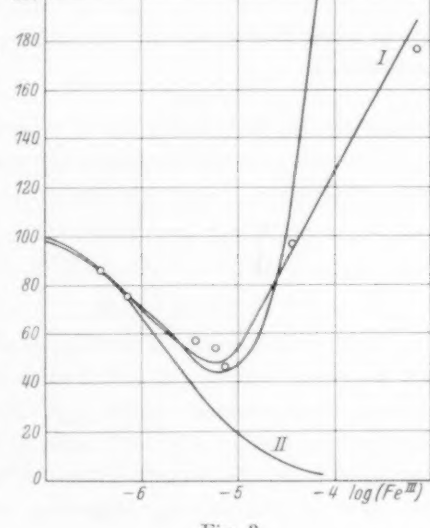


Fig. 3.

Fig. 3 enthält die graphische Auswertung der Tabelle 1. Der Logarithmus der Konzentration ist auf der Abszisse, die relative Geschwindigkeit auf der Ordinate aufgetragen. Die Kurve I ist die tatsächlich beobachtete, Kurve II die für die reine Inhibitorwirkung geforderte, Kurve III die für Inhibition plus Katalyse gerechnete.

Um diese Erscheinung — das Zurückbleiben der Eisenkatalyse unter der Proportionalität mit (Fe^{3+}) — zu verstehen, schlagen wir folgende Erwägung vor:

Die Kupferkatalyse der Oxydation des Cysteins schreiben wir als Übertragungskatalyse von der Form:

$$\begin{aligned} 2\text{Cystein} + 2Cu^{2+} &= \text{Cystin} + 2Cu^{+} + 2H^{+} \\ 2Cu^{+} + {}^{1}/{}_{2}O_2 + 2H^{+} &= H_2O + 2Cu^{2+} \\ \hline 2\text{Cystein} + {}^{1}/{}_{2}O_2 &= \text{Cystin} + H_2O \end{aligned}$$

Was gemessen wird, ist die Oxydationsgeschwindigkeit des Cuproions. Daher die nullte Reaktionsordnung, denn die Cuproionkonzentration bleibt konstant, wenn das Cu^{2+}/Cu^{+}-Gleichgewicht fortlaufend eingestellt ist (vgl. den vorigen Abschnitt). Vom Cuproion gibt es aktive Moleküle $(Cu^{+})_{\text{akt.}}$ und inaktive Moleküle $(Cu^{+})_{\text{des.}}$, die im thermischen Gleichgewicht stehen:

$$(Cu^{+})_{\text{akt.}} \rightleftarrows (Cu^{+})_{\text{des.}}$$

(„des." ist Abkürzung von „desensibilisiert"). Es sind die aktiven Moleküle, welche den Sauerstoff aufnehmen. Eisensalz desensibiliert die aktiven Moleküle nach BAURS Grundannahme[1]) durch die Zirkularreaktion:

$$(Cu^{+})_{\text{akt.}} + Fe^{2+}/Fe^{3+} = (Cu^{+})_{\text{des.}} + Fe^{3+}/Fe^{2+}.$$

Dies gibt die Hemmung der Cysteinoxydation.

Nun kann auch Eisensalz ein Sauerstoffüberträger sein nach der entsprechenden Umsatzgleichung:

$$\begin{aligned} 2\text{Cystein} + 2Fe^{3+} &= \text{Cystin} + 2Fe^{2+} + 2H^{+} \\ 2Fe^{2+} + {}^{1}/{}_{2}O_2 + 2H^{+} &= H_2O + 2Fe^{3+} \\ \hline 2\text{Cystein} + {}^{1}/{}_{2}O_2 &= \text{Cystin} + H_2O \end{aligned}$$

Zunächst wäre zu erwarten, dass diese Katalyse proportional mit der Eisensalzkonzentration anwächst. Aber auch hier werden es die aktiven Ferroionen sein $(Fe^{2+})_{\text{akt.}}$, die vom Sauerstoff erfasst werden. Es liegt nun durchaus in der Konsequenz der Anschauung, anzunehmen, dass eine desensibilierende Rückwirkung von Seite der Kupferionen auf die aktiven Ferroionen ausgeübt wird, nach der Zirkularreaktion:

$$(Fe^{2+})_{\text{akt.}} + Cu^{+}/Cu^{2+} = (Fe^{2+})_{\text{des.}} + Cu^{2+}/Cu^{+}.$$

D. h.: Eisen- und Kupfersalz desensibilieren sich gegenseitig; die Kupferkatalyse wird durch Eisensalz und die Eisenkatalyse durch Kupfersalz gehemmt. Dann muss in der Formel (3) an Stelle des Gliedes $\gamma(Fe^{3+})$ ein komplizierterer Ausdruck gesetzt werden, den wir vorläufig nicht näher bestimmen.

Die folgenden Tabellen und Kurven sind auf gleiche Art eingerichtet und gezeichnet, wie Tabelle 1 und Fig. 2.

[1]) BAUR, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 231.

$MnSO_4$. — Manganosulfat zeigt dasselbe eigentümliche Verhalten wie $FeCl_3$, nur noch ausgeprägter. Während die Konzentration des Zusatzes das Gebiet von 10^{-7} bis 10^{-3} Mol/Liter durchläuft, nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit bis zu $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter ab und darauf wieder zu, um beim Wert 10^{-3} Mol/Liter den zusatzfreien Wert zu übersteigen (vgl. Fig. 4). Der Hemmungsast der Geschwindigkeitskurve folgt ungefähr dem Gesetz von Baur-Ouellet, dagegen ist der ansteigende Ast der Mangankatalyse nicht entfernt durch ein lineares Zusatzglied wiederzugeben. Der Anstieg erfolgt viel langsamer als proportional.

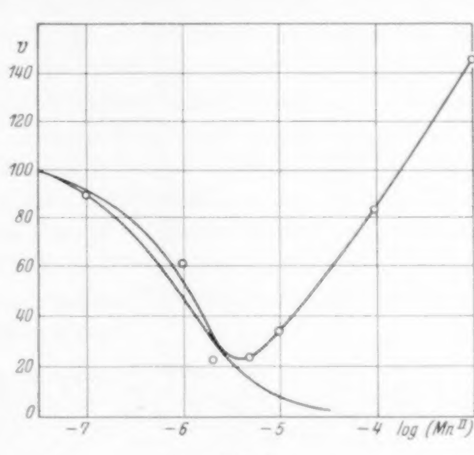


Fig. 4.

$NiSO_4$–UO_2SO_4–NH_4VO_3–$PtCl_4$–$AuCl_3$. — Diese Zusätze zeigen nur die Bremswirkung. Gleichung (2) ist annehmbar bis gut erfüllt. Das gemeinsame Merkmal besteht darin, dass kleine Mengen des

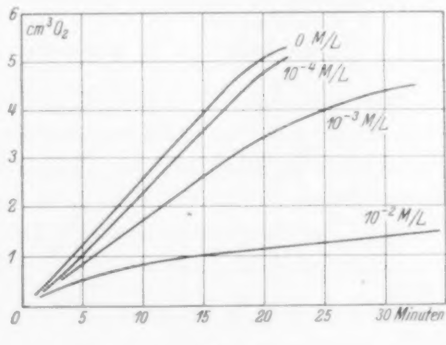


Fig. 5.

Inhibitors relativ stärker wirken als grössere. Fig. 5 gibt als Beispiel den Verlauf der Umsatz-Zeitkurven für $NiSO_4$ wieder. Tabelle 2 enthält die Gegenüberstellung der beobachteten und der nach Gleichung (2) berechneten Werte.

Tabelle 2.

Inhibitor D	Konzentration Mol/Liter	v gemessen	$v = \frac{1}{\alpha + \beta(D)}$
$NiSO_4$	0	100	100
$\alpha = 0·01$	10^{-5}	98·8	99·5
$\beta = 6·73$	10^{-4}	94·0	93·8
	10^{-3}	59·8	59·8
	10^{-2}	10·0	12·9
UO_2SO_4	0	100	100
$\alpha = 0·01$	10^{-4}	85	82·8
$\beta = 20·9$	$2·5 \cdot 10^{-4}$	65·7	65·7
	10^{-3}	36·0	32·4
NH_4VO_3	0	100	100
$\alpha = 0·01$	10^{-5}	89·5	89·5
$\beta = 117$	10^{-4}	43·5	46·1
	10^{-3}	22·5	7·9
$PtCl_4$	0	100	100
$\alpha = 0·01$	$5 \cdot 10^{-4}$	54·9	54·9
$\beta = 16·4$	10^{-3}	42·2	38·4
$AuCl_3$	0	100	100
$\alpha = 0·01$	10^{-4}	89·5	89·5
$\beta = 5·54$	10^{-3}	70·4	64·4

$CoSO_4$–$PbCl_2$–$CdSO_4$–($ZnSO_4$). — Diese Inhibitoren zeigen die Blockwirkung. D. h. die Hemmung geht mehr oder weniger genau nach der Gleichung (1), die wir in der Gestalt schreiben:

$$v = 100 - \beta'(D).$$

Tabelle 3.

Inhibitor D	Konzentration Mol/Liter	v gemessen	$v = 100 - \beta'(D)$
$CoSO_4$	0	100	100
$\beta' = 44·9 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-4}$	95·8	95·5
	$1 \cdot 10^{-3}$	55·1	55·1
	$1·25 \cdot 10^{-3}$	32·4	43·8
	$2 \cdot 10^{-3}$	4·2	10·2
$PbCl_2$	0	100	100
$\beta' = 45·7 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^{-4}$	82·7	77·1
	$1 \cdot 10^{-3}$	54·3	54·3
$CdCl_2$	0	100	100
$\beta' = 84·5 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-4}$	82·3	91·5
	$5 \cdot 10^{-4}$	55·2	57·7
	$1 \cdot 10^{-3}$	15·5	15·5

Tabelle 3 enthält den Vergleich der gemessenen und berechneten v-Werte. Fig. 6 zeigt am Beispiel des $CoSO_4$ den typischen Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurven im Falle der Blockwirkung. Die Hemmung schreitet proportional zur Inhibitorkonzentration fort bis zur völligen Lähmung oder Vergiftung der Reaktion.

Zinksulfat zeigt einen schwachen Ausschlag, Cadmiumsulfat dagegen einen sehr kräftigen. Da Cadmium und Zink nur einerlei Ionen bilden, so kommt für deren inhibitorische Redoxwirkung nur der Übergang Metall-Metallion in Frage, wobei man sich das Metall nur spurenhaft in atomarer oder höchstdisperser Zerteilung gegenwärtig zu denken hat. Die entsprechenden elektrolytischen Potentiale weichen von den anderen untersuchten, weit positiveren Redoxpotentialen stark ab. Um so mehr ist deren inhibitorische Wirksamkeit von Interesse. Da Cobalt- und Bleisalze dem Cadmium im Charakter der Hemmung gleichen, so wird dort wahrscheinlich ebenfalls der Übergang $Co \rightarrow Co^{2+}$ $Pb \rightarrow Pb^{2+}$ als der wirksame in Betracht kommen. Diese Übergänge ergeben die Blockwirkung, Ionenumladungen dagegen die Bremswirkung.

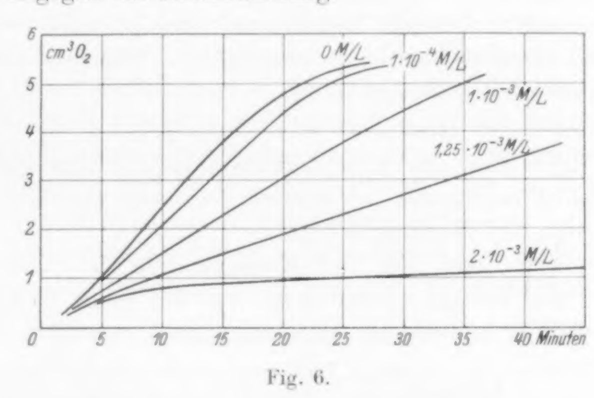


Fig. 6.

$PdCl_2$—$TlNO_3$—Hg_2SO_4. — Merkuroion zeigt in den höheren Verdünnungen, wo Eisen und Mangan hemmen, keine Wirkung. Dagegen kommt in dem Gebiet, wo jene Salze zu katalysieren anfangen, ebenfalls eine gewisse, wenn auch nur mässige Beschleunigung zum Ausdruck.

Pallado- und Thallosalze konnten im Gebiet von 10^{-5} bis 10^{-3} Mol/Liter weder verzögern noch beschleunigen.

Anorganische Zusätze. Anionen.

Zusätze von NaF, KCl, KBr, KJ, KNO_3, K_2SO_4, $KCNS$, KCN blieben ohne Wirkung, mit Ausnahme des letzten. Hieraus geht hervor, dass die Hemmung der Schwermetallsalze ausschliesslich den Kationen zukommt.

Nach den Erfahrungen, die über die desensibilierende und fluorescenzhemmende Wirkung der Halogene aus früheren Unter-

suchungen[1]) vorliegen sowie nach den Messungen von Deutsch[2]), der eine allerdings schwache inhibitorische Wirkung von Chlorion bei der Verküpung feststellte, hätte man erwarten können, dass eine solche auch bei der Cysteinoxydation hervortreten würde. Allein die Halogenwirkung ist von anderer Grössenordnung. Sie wird in den eben angeführten Arbeiten erst oberhalb 10^{-3} Mol/Liter deutlich, während in der vorliegenden Arbeit diese Grenze nicht überschritten wurde, um das Substrat in grossem Überschuss zu haben und um irgendwelche chemischen Komplikationen zu vermeiden.

Cyanion zeigt hemmende Wirkung. Diese ist schon früher beobachtet[3]) und nach Titoff[4]) erklärt worden durch Bildung eines Kupfercyankomplexes. Diese Erklärung dürfte auch richtig sein. Die Hemmung kann in der Tat durch eine Massenwirkungsformel dargestellt werden. Über die Kupfercyankomplexe in hochverdünnter Lösung sind wir allerdings nicht unterrichtet. Wenn wir aber probeweise die einfache Umsatzgleichung:

$$Cu^{2+} + 2CN^- = Cu(CN)_2$$

zugrunde legen und die Komplexkonstante aus den Hemmungseffekten selbst bestimmen, so kommt der Gang ungefähr übereinstimmend mit den Messungen heraus.

Wir wissen, dass die Cu^{2+}-Konzentration der Lösung rund 10^{-5} Mol/Liter beträgt. Dann folgt aus der beim Zusatz $(CN^-) = 10^{-4}$ Mol/Liter gemessenen Geschwindigkeit von 55% die Komplexkonstante:

$$K = \frac{(\text{Komplex})}{(Cu^{2+})(CN^-)^2} = \frac{0{'}45 \cdot 10^{-5}}{0{'}55 \cdot 10^{-5} \cdot (10^{-4})^2} = 0{'}82 \cdot 10^8. \tag{4}$$

Mit dieser Konstante berechnen sich die Geschwindigkeiten, wenn sie der freien Cu^{2+}-Konzentration proportional gesetzt werden, wie Tabelle 4 zeigt. In Anbetracht, dass die Kupferkatalyse der Cu^{2+}-

[1]) Trümpler, G., Z. physik. Chem. **90** (1915) 430. Hatt, E. C., Z. physik. Chem. **92** (1918) 584. Ouellet, C., Helv. chim. Acta **14** (1931) 936. Vgl. auch West, W., Jette, E. und Müller, H., Proc. Roy. Soc. London (A) **121** (1928) 294 und Müller, R. H., Proc. Roy. Soc. London (A) **121** (1928) 313, wo der Rückgang der Fluorescenz und der Rückgang der Oxalsäurephotolyse in Uranylsalzlösungen bei steigenden Zusätzen von Halogenionen gemessen wird. Vgl. auch Berger, G., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44** (1925) 47, wo die Hemmung der Photolyse von Uranylformiat durch Halogenionen gemessen wird. [2]) Vgl. Baur, E., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 231. [3]) Gerve, E. G., J. biol. Chem. **92** (1931) 399. Sakuma, S., Biochem. Z. **142** (1924) 68. [4]) Titoff, A., Z. physik. Chem. **45** (1903) 641.

Tabelle 4. Oxydation von Cystein. Zusatz: KCN.
$K = 0{\cdot}82 \cdot 10^8$. $Cu^{2+} = 10^{-5}$ Mol/Liter.

CN^- Mol/Liter	v beobachtet	v berechnet mit $K = \frac{(\text{Komplex})}{(Cu^{2+})(CN^-)^2}$
0	100	—
10^{-5}	87·2	99
10^{-4}	55·7	55
$5 \cdot 10^{-4}$	11·3	5
10^{-3}	4·9	1·2

Konzentration im Intervall von 10^{-5} bis 10^{-6} Mol/Liter merklich proportional geht (vgl. Fig. 1), wird diese Rechnung zulässig erscheinen. Wenn wir uns vergegenwärtigen, dass das Kupfer in der Lösung zum Teil als Cu^+ und als Cu vorhanden ist, ferner, dass neben dem Komplex $Cu(CN)_2$ noch andere Komplexe sich bilden mögen — lauter Unbekannte — so erhellt, dass die Rechnung nur sehr roh, lediglich überschläglich, ausgeführt werden kann. Aus der in Betrachtung dieser Umstände genügenden Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten folgt, dass Komplexgleichgewichte allem Anschein nach vorliegen und dass die Hemmung in diesem Falle wohl ohne Rest auf die massenwirkungsmässige Beseitigung des Kupferkatalyten nach Formel (4) zurückzuführen ist.

Organische Zusätze.

Zugesetzt wurden Urethan, Barbitursäure, Harnsäure, Coffein, Glycinanhydrid, Phenylalanin, Phenol, Hydrochinon, Mannit, Methylenblau, Ascorbinsäure. Die Versuche wurden vorgenommen bei Konzentrationen von 10^{-5} bis 10^{-2} Mol/Liter, soweit es die Löslichkeit des betreffenden Stoffes erlaubte. Auf die Einhaltung des p_H-Wertes war zu achten. In keinem Fall wurde Wirkung beobachtet, weder hemmende noch nennenswerte beschleunigende. Es handelte sich teils um Zusätze, die in anderen Fällen Hemmung hervorgerufen hatten, wie Phenol, Hydrochinon, Barbitursäure (Deutsch u. a.), teils um Zusätze von physiologisch wirksamen Stoffen, von denen wir uns Effekte versprachen.

Organische Stoffe von Redoxcharakter sind bei sehr verschiedenen Dunkelreaktionen inhibitorisch wirksam befunden worden, so bei der Sulfitoxydation (Benzaldehyd nach Bäckström[1])), bei der Zersetzung

[1]) Bäckström, Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 601.

von Hydroperoxyd (Veronal nach ALYEA[1])), bei der Katalasewirkung (Hydrochinon nach G. M. SCHWAB[2])), bei der Verküpung nach J. DEUTSCH[3])), bei der Oxalat-Mercurichloridumsetzung (Phenol nach K. WEBER[4])). Meist geht die Wirkung mit der reziproken Inhibitorkonzentration. Wenn wir nun finden, dass die Cysteinoxydation unempfindlich ist gegen organische Redoxsysteme, so bedeutet dies eine Ausnahme. Da die Cysteinoxydation eine Kupferkatalyse ist, so betrifft die Ausnahme die Inhibition des Kupferkatalyten. Wir finden. Kupferion kann zwar desensibiliert werden durch Schwermetallsalze, nicht aber durch organische Redoxsysteme. Welcher Grund hierfür zu nennen wäre, entzieht sich der Beurteilung. Man wird vorläufig nur sagen können, dass es eine Frage der Depolarisationsgeschwindigkeit ist, ob im gegebenen Fall Hemmung zu beobachten sein wird oder nicht.

2. Die Oxydation der Ascorbinsäure.

Vom Verlauf der Oxydation der *l*-Ascorbinsäure in wässeriger Lösung weiss man, dass derselbe in seiner Geschwindigkeit von der Acidität abhängt. Ganz wie beim Cystein wird die Oxydation mit Sauerstoff durch Spuren von Kupfer katalysiert[5]). Daher müssen wir zunächst betrachten:

Die Kupferkatalyse.

In doppelt destilliertem Wasser mit dosierten Kupfermengen wird Acsorbinsäure gelöst (Präparat von Hoffmann-Laroche, Basel). Die Ansätze bestehen aus 0·044 g Ascorbinsäure, 25 cm³ Wasser, 1·9 cm³ 0·1 norm. NH_3 und wechselnden Mengen Kupfersulfat. Dieses System hat $p_H = 5·3$. Konzentration der Ascorbinsäure: 10^{-2} Mol/Liter.

Abweichend vom Verhalten des Cysteins geht hier die Reaktion merklich nach der ersten Ordnung. Tabelle 5 enthält für den Versuch in Kupferwasser ($Cu^{2+} = 10^{-5}$ Mol/Liter) bei $p_H = 5·3$ die nach der ersten Ordnung berechnete Reaktionskonstante k. Die Konstanz ist genügend. Daher können wir nachfolgend als Mass der Geschwindigkeit die Zeiten des halben Umsatzes (Halbwertzeit) zu den Vergleichen benutzen.

---

1) JEU, K. K. und ALYEA, H. N., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 575. 2) SCHWAB, G. M., ROSENFELD und RUDOLPH, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 661. 3) DEUTSCH, J., Diss. E. T. H. Zürich 1933. 4) WEBER, K., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 363. 5) Vgl. VON EULER, H., Arkiv för Kemi **11** (1933) Nr. 12.

Tabelle 5. Oxydation von Ascorbinsäure.

t Min.	x cm^3 O_2	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	0	—
2	0·55	0·0476
4	0·95	0·0432
6	1·40	0·0444
8	1·90	0·0475
10	2·40	0·0511
15	3·30	0·0532
20	4·00	0·0549
25	4·45	0·0542
30	4·70	0·0511
35	4·90	0·0485
		Mittel: 0·0496

In Übereinstimmung mit dem Cystein findet man ein langsameres Wachstum der Geschwindigkeit, weit zurückbleibend hinter der Proportionalität. Die Geschwindigkeit wächst etwa um das fünffache, wenn die Cu^{2+}-Konzentration um das hundertfache zunimmt. Die vermutliche Ursache dieses Verhaltens ist schon beim Cystein besprochen worden. Wahrscheinlich ist die Gleichgewichtseinstellung $2Cu^+ = Cu + Cu^{2+}$ vorgelagert.

In der Folge wurde dasselbe „Kupferwasser" verwendet wie beim Cystein.

Einfluss der Acidität.

Ascorbinsäure ist als Säure in ihrer Stärke ungefähr mit Essigsäure zu vergleichen. Nach P. Karrer und G. Schwarzenbach[1]) ist die erststufige Dissoziationskonstante des Dienols $10^{-3\cdot48}$ bei 19°. Zur Prüfung des Zusammenhanges zwischen Acidität und Oxydation wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, mit den Ansätzen: 25 cm^3 Wasser, 0·044 g Ascorbinsäure und steigende Zusätze von 0·1 norm. NH_3. Die Messungen siehe Fig. 7. Die p_H-Werte sind zu Beginn der Messung mit Indikatoren bestimmt. Es ist zu beachten, dass sich im Laufe der Oxydation der p_H-Wert um 0·6 bis 0·8 Einheiten nach der alkalischen Seite verschiebt.

Bei der Umsetzung

$$\text{Ascorbinsäure} + {}^1/_2 O_2 = \text{Dehydroascorbinsäure} + H_2O$$

dürften im Versuch nur 3 cm^3 O_2 absorbiert werden. Es wird aber faktisch die doppelte Menge aufgenommen; d. h. die Oxydation geht gleich weiter zu einem konstitutionell nicht näher bekannten Produkt.

[1]) Karrer, P. und Schwarzenbach, G., Helv. chim. Acta **17** (1934) 58.

Die Kurve Fig. 7 enthält die Halbwertzeiten in Funktion der Acidität. Die Kurve weist zwei ausgezeichnete Werte auf, ein Minimum bei $p_H = 5{\cdot}3$ und ein Maximum bei $p_H = 8{\cdot}0$. Um physiologischen Verhältnissen nahe zu bleiben, wurden die Inhibitionsversuche beim Minimum vorgenommen, um so mehr, als in diesem das umkehrbare Redoxpotential sich konzentrationsrichtig einstellt[1]).

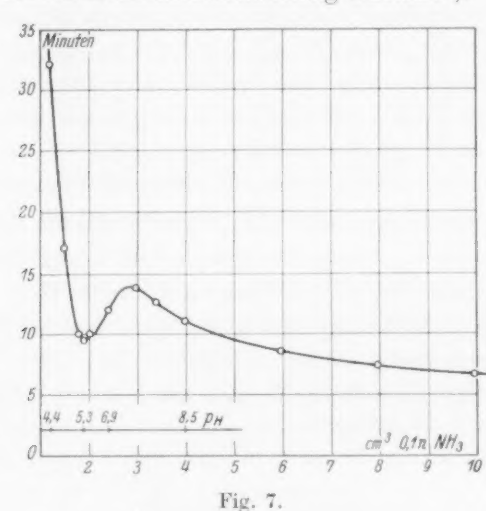


Fig. 7.

Anorganische Zusätze. Kationen.

Untersucht wurden Zusätze von Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}. Die Versuche sind mit Fe^{3+} und Mn^{2+} sehr schlecht reproduzierbar, so dass nichts Sicheres ausgesagt werden kann. Co^{2+} und Zn^{2+} rufen innerhalb des untersuchten Intervalles von 10^{-5} bis 10^{-2} Mol/Liter keine messbare Hemmung hervor.

Aus der Unwirksamkeit der Schwermetallsalze müssen wir schliessen, dass der Reaktionsmechanismus der Oxydation der Ascorbinsäure von demjenigen des Cysteins gänzlich abweicht. Wenn wir dort Grund hatten, zu schliessen, dass der gemessene Vorgang die Reoxydation des Cuproions sei, so muss hier der gemessene Vorgang irgendwie anders sein. Man könnte z. B. vermuten, dass ein Cupro—Ascorbinsäure-Komplex oxydiert wird und dass dieser Vorgang der inhibitorischen Beeinflussung durch Schwermetallkationen nicht zugänglich ist.

---

[1]) FRUTON, J. S., J. biol. Chem. **105** (1934) 79.

Anorganische Zusätze. Anionen.

Von den geprüften Anionen zeigen Cl^- und F^- bis zu 0·01 m keine Wirkung. CN^- bleibt bis zu 10^{-5} m ohne Wirkung, um dann bis zu 10^{-4} m ansteigend sprunghaft die Oxydation völlig zu blokkieren. Wenn man sich vergegenwärtigt, dass die Cu^{2+}-Konzentration im „Kupferwasser" bei 10^{-5} m liegt, so folgt, dass die Hemmung auf Grund einer Bindung des Kupfers an das Cyanion erfolgt. Dieses Verhalten steht also in völligem Einklang mit dem entsprechenden beim Cystein. Wir haben eine TITOFFsche Hemmung durch Wegnahme eines positiven Katalyten (Cu^{2+}). Ähnliches wurde beim Kaliumjodid gefunden. Beim Zusatz stöchiometrisch vergleichbarer Mengen Jodion findet sprunghaft Oxydationslähmung statt, die man nach dem ganzen Charakter der Erscheinung unbedenklich auf die Bildung eines Cupri- oder Cuprojodionkomplexes zurückführen darf.

Organische Zusätze.

Zur Verwendung kamen Hydrochinon, Barbitursäure, Phenylalanin, Cystein und Cystin. Nur die drei letzten Stoffe zeigen Hemmung. Die Messungen werden beeinträchtigt durch etwas mangelhafte Reproduzierbarkeit. Phenylalanin zeigt mässige Hemmung und erfüllt ungefähr das Bremsgesetz (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6. Oxydation von Ascorbinsäure. Zusatz: α-Phenylalanin(Ph).
$\alpha = 0{\cdot}01$; $\beta = 1{\cdot}23$.

Konzentration Mol/Liter	v beobachtet	v berechnet mit $v = \frac{1}{\alpha + \beta\,(Ph)}$
0	100	100
$1 \cdot 10^{-3}$	82·8	89
$4 \cdot 10^{-3}$	71·4	67
$1 \cdot 10^{-2}$	44·8	44·8

Cystin und Cystein wirken dagegen sehr stark hemmend. Nach der Theorie sollten beide Stoffe gleich wirken; diese Forderung ist auch erfüllt, wie aus Fig. 8 zu ersehen. Die mittleren Kurven betreffen Cystin, die äusseren Cystein. Aber die beiden Hemmungsformeln (1) und (2) sind nicht erfüllt. Die Hemmung liegt zwischen den beiden Grenzfällen.

Gegenüber der Cysteinoxydation ergibt sich ein entschiedener Unterschied. Dort waren organische Redoxmittel wirkungslos und die Metallkationen wirksam. Hier ist es umgekehrt. Wie schon im

vorhergehenden Abschnitte bemerkt, müssen wir daraus auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen in den beiden verglichenen Fällen schliessen. Dies ergibt sich auch daraus, dass die Oxydationsgeschwindigkeit der Ascorbinsäure dem Gesetz der ersten Ordnung folgt, die Cysteinoxydation dagegen dem Gesetz der nullten Ordnung. Eine gegenseitige Desensibilierung von Ascorbinsäure und Cystein finden wir daher nicht. Die Gegenseitigkeit wäre zu erwarten, im Falle, dass der Mechanismus derselbe wäre.

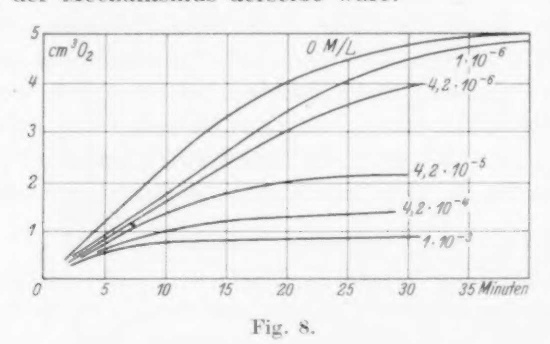


Fig. 8.

3. Vergleich der Einflüsse.

Je nach Wirkungsart teilen wir die Inhibitoren in verschiedene Gruppen ein. Für Cystein haben wir:

1. Stoffe, die katalytisch wirken: Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Hg_2^{2+}.

2. Stoffe, die hemmend wirken durch Bindung eines positiven Katalyten (Cu^{2+}). Titoffsche Antikatalyse: die Ionen CN^-, J^-.

3. Stoffe, deren Hemmung ($v_0 - v$) der Konzentration des Inhibitors (D) proportional geht nach dem Gesetz:

$$v_0 - v = \beta(D).$$

Blockwirkung. Die Ionen Co^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, (Zn^{2+}).

4. Stoffe, bei denen die Hemmung ($v_0 - v$) proportional mit der Konzentration des Inhibitors (D) und der Reaktionsgeschwindigkeit geht nach dem Gesetz:

$$v_0 - v = 100 \cdot \beta \cdot (D) \cdot v.$$

Bremswirkung. Die Ionen Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, UO_2^{2+}, VO^{2+}, Pt^{4+}, Au^{3+}.

5. Stoffe, die keinen hemmenden oder beschleunigenden Einfluss ausüben: Pd^{2+}, Tl^+, Halogenionen, organische Redoxmittel.

Für Ascorbinsäure wird gefunden: Katalyse durch Cu^{2+}, Antikatalyse durch CN^- und J^-. Inhibition bei Phenylalanin und bei Cystin—Cystein, keine Wirkung bei Schwermetallkationen und bei Halogenionen.

Tabelle 7.

Inhibitor	β	Halbwert-konzentration	Normalpotential ε_h Volt	
$MnSO_4$	11350	$8{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$	Mn^{II}/Mn^{III}	+1·5
$FeCl_3$	4550	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	Fe^{II}/Fe^{III}	+0·75
NH_4VO_3	117	$8{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	V^{III}/V^{IV}	+0·4
UO_2SO_4	20·9	$4{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	U^{IV}/U^{VI}	+0·41
$PtCl_4$	16·4	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	Pt^{IV}/Pt^{VI}	+0·72
$NiSO_4$	6·73	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	Ni^{II}/Ni^{III}	stark positiv
$AuCl_3$	5·54	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$	Au^{I}/Au^{III}	+1·2
$CdSO_4$	84500	$5{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$	Cd/Cd^{II}	—0·4
$PbCl_2$	45700	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	Pb/Pb^{II}	—0·12
$CoSO_4$	44900	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	Co/Co^{II}	—0·4
α-Phenylalanin	1·23	$8{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$		
Cystein und Cystin	?	$\sim 10^{-5}$	Cystein/Cystin	—0·145

Tabelle 7 enthält die β-Werte der Inhibitoren nach ihrer Grösse geordnet. Daneben ist die Halbwertkonzentration aufgetragen, d. h. diejenige, je nach der Block- oder der Bremsformel berechnete, Konzentration des Inhibitors, die notwendig ist, um die Geschwindigkeit der zusatzfreien Oxydation auf die Hälfte zu erniedrigen. Mn^{2+} und Fe^{3+} nehmen mit sehr hohen Werten eine Sonderstellung ein. Lässt man diese beiden weg, so ergibt sich für die Inhibition der Schwermetallkationen mit Ausschluss der Blockierungen ein Intervall der Halbwertkonzentrationen, das von $3{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$ bis $8{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter reicht, d. i. von 40:1. Deutsch fand bei der Verküpung ein in der Grössenordnung ähnliches Verhältnis, nämlich 23:1, von $2{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$ bis $6{\cdot}1 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter reichend, aber viel schwächere Wirkungen, nämlich höhere Halbwertkonzentrationen. Bei der Fluorescenzlöschung bekommt man nach K. Weber[1]) Wirkungen im Verhältnis von 20:1 mit Halbwertkonzentrationen von $1 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-1}$, während Ouellet für die photochemische Desensibilierung ein Verhältnis 100:1 und Halbwertkonzentrationen im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-2} Mol/Liter fand. Würde Mangan mit einbezogen, so würde sich in unserer Untersuchung ein Wirkungsintervall von 4000:1 ergeben.

[1]) Vgl. Baur, E., Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 465.

4. Der Koeffizient β und das Redoxpotential.

In der Tabelle 7 sind die Redoxpotentiale[1]) der Hemmungsstoffe aufgenommen. Bei einigen Inhibitoren mit mehreren Wertigkeitsstufen stehen mehrere Potentiale zur Wahl. $AuCl_3$ könnte durch Cystein zu Au^+ und Au reduziert werden. Welcher der drei Pendelvorgänge $Au^+ \rightleftarrows Au^{3+}$, $Au \rightleftarrows Au^+$, $Au \rightleftarrows Au^{3+}$ für die Hemmung verantwortlich ist, steht dahin. Vermutlich alle zusammen. Ähnliche Verhältnisse herrschen wohl auch bei V^{V}, U^{VI}, Pt^{IV}. Dass bei der Blockierung der Übergang Metall $\rightarrow$ Metallion für die inhibitorische Zirkularreaktion in Betracht kommt, ist schon erörtert worden.

Vergleicht man die Potentiale mit den Wirkungen, so ist kein deutlicher Zusammenhang ersichtlich. Sehr hohe positive und — noch deutlicher — sehr hohe negative Potentiale scheinen ungünstig. Es ist sowohl von C. Ouellet[2]) wie von K. Weber[3]) versucht worden, die inhibitorische Kraft mit der Potentiallage in Beziehung zu bringen. Nach Baurs Theorie soll der Inhibitor (D) am aktiven Molekül $S_{\text{akt.}}$ nach der Gleichung:

$$S_{\text{akt.}} \left\{ \begin{array}{l} \oplus + D_r = D_0 \\ \ominus + D_0 = D_r \end{array} \right\} + S_{\text{des.}} \qquad (5)$$

eine Molekularelektrolyse hervorbringen, indem der Inhibitor zwischen einem oxydierten (D_0) und einem reduzierten (D_r) Zustand pendelt, wobei das aktive Molekül $S_{\text{akt.}}$ in den inaktiven Zustand $S_{\text{des.}}$ übergeführt wird. Dieser Prozess wird zweifellos bei extremer Potentiallage erschwert. Indessen lehrt die Erfahrung, dass noch ganz andere Eigenschaften ausschlaggebend sind. Unter diesen dürfte die Schnelligkeit der Potentialeinstellung — ganz wie in der Elektrochemie — in erster Linie zu nennen sein.

Als das Ergebnis der ganzen Untersuchung glauben wir feststellen zu dürfen, dass die Anpassung der mannigfaltigen Versuchsbefunde an die zu prüfenden Formeln (1) und (2) zugunsten einer Theorie spricht, die in dem molekularen Prozess der Gleichung (5) ihren Ausdruck findet.

Es sei zum Schluss nicht verhehlt, dass der fundamentale Drosselprozess (5) mit dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität nur

[1]) Vgl. Abegg-Luther-Drucker, Messungen der EMK. Abh. d. dtsch. Bunsenges. H. 5, 8 und 10 (1911 bis 1929). [2]) Ouellet, C., Canad. Chem. and Metallurgy **16** (1932) 168. [3]) Weber, K., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 363.

schwer vereinbar ist. Denn wenn zwischen den Molekülen $S_{\text{akt.}}$ und $S_{\text{des.}}$ des Substrates das reversible Gleichgewicht:

$$S_{\text{akt.}} \rightleftarrows S_{\text{des.}}$$

besteht und wenn nun ein hinzugefügter Desensibilator D einen einsinnigen Nebenschluss öffnet von der Form:

$$\begin{array}{ccc} & D_0,\ D_r & \\ \nearrow & & \searrow \\ S_{\text{akt.}} & \rightleftarrows & S_{\text{des.}} \end{array}$$

so muss dieser das Gleichgewicht $S_{\text{akt.}}/S_{\text{des.}}$ stören, im Widerspruch mit einer bekannten thermodynamischen Forderung[1]). Es sei denn, es gäbe einen Grund, dass der Nebenschluss (über D_0/D_r) erst dann einsetzen kann, wenn eine energetisch mögliche Umsetzung (die Oxydation des Substrates) in Gang gekommen ist.

[1]) Vgl. BAUR, E., Z. Elektrochem. **40** (1934) 187.

Zürich, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule. Februar 1936.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 35. 1200.